

Hydroxy-epoxide thermally cured undercoat for 193 NM lithography

Patent number: JP2002539282T

Publication date: 2002-11-19

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C08F8/00; C09D133/06; C09D163/00; G03F7/075; G03F7/09; C08L63/00; G03F7/004; C08F8/00; C09D133/06; C09D163/00; G03F7/075; G03F7/09; C08L63/00; G03F7/004; (IPC1-7): C08G59/62; C08G59/68; G03F7/039; G03F7/075; G03F7/11; G03F7/40; H01L21/027

- european: C08F8/00; C09D133/06B4; C09D163/00; G03F7/075M2; G03F7/09A

Application number: JP20000604080T 20000310

Priority number(s): US19990268429 19990312; WO2000US06315 20000310

Also published as:



WO0053645 (A1)
EP1169357 (A1)
US6492092 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2002539282T

Abstract of corresponding document: **US6492092**

The present invention is directed to a thermally curable polymer composition comprising a hydroxyl-containing polymer and a polyfunctional epoxide as a crosslinking agent. The thermally curable polymer composition may be dissolved in a solvent and used as an undercoat layer in deep UV lithography. In addition, the present invention also relates to a photolithographic coated substrate comprising: a substrate, the thermally cured undercoat composition on the substrate, and a radiation-sensitive resist topcoat on the thermally cured undercoat composition. Furthermore, the present invention further relates to a process for using the photolithographic coated substrate for the production of relief structures.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-539282

(P2002-539282A)

(43)公表日 平成14年11月19日 (2002.11.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク ⁸ (参考)
C 0 8 G	59/62	C 0 8 G	2 H 0 2 5
	59/68		2 H 0 9 6
G 0 3 F	7/039	G 0 3 F	4 J 0 3 6
	7/075		5 F 0 4 6
	7/11		
	6 0 1	6 0 1	
	5 1 1	5 1 1	
	5 0 3	5 0 3	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-604080(P2000-604080)
(86) (22)出願日	平成12年3月10日 (2000.3.10)
(85)翻訳文提出日	平成13年9月11日 (2001.9.11)
(86)国際出願番号	P C T / U S 0 0 / 0 6 3 1 5
(87)国際公開番号	W O 0 0 / 5 3 6 4 5
(87)国際公開日	平成12年9月14日 (2000.9.14)
(31)優先権主張番号	0 9 / 2 6 8, 4 2 9
(32)優先日	平成11年3月12日 (1999.3.12)
(33)優先権主張国	米国 (U S)
(81)指定国	E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, K R, S G

(71)出願人	アーチ・スペシャルティ・ケミカルズ・インコーポレイテッド O L I N M I C R O E L E C T R O N I C C H E M I C A L S, I N C. アメリカ合衆国コネティカット州06856-4500, ノーウォーク, ピー・オー・ボックス4500, メリットセヴン501
(72)発明者	パトリック・フォスター アメリカ合衆国ロードアイランド州02903, プロヴィデンス, ノースコートストリート48
(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 193NMリソグラフィーのためのヒドロキシエポキシド熱硬化下塗り

(57)【要約】

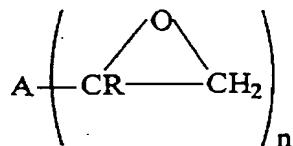
本発明はヒドロキシル含有ポリマー及び架橋剤として多官能エポキシドからなる熱硬化性ポリマー組成物に関する。この熱硬化性ポリマー組成物は溶媒に溶解しそして深紫外光リソグラフィーにおける下塗り層として使用することができる。更に、本発明は基板、基板上の熱硬化下塗り組成物、及び熱硬化下塗り組成物の上の放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィー被覆基板にも関する。その上、本発明はレリーフ構造物の製造のため光リソグラフィー被覆基板を使用する方法にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマー単位からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とする。

【請求項2】 多官能エポキシドは次の一般構造

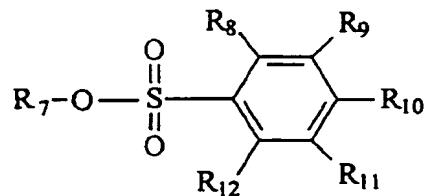
【化1】



を有する請求項1に記載の組成物。構造中Aは少なくとも2の原子価を有する多官能基であり、nは少なくとも2の整数でありそしてRは水素又はヒドロカルビル基である。

【請求項3】 前記熱酸発生剤は次の一般構造

【化2】



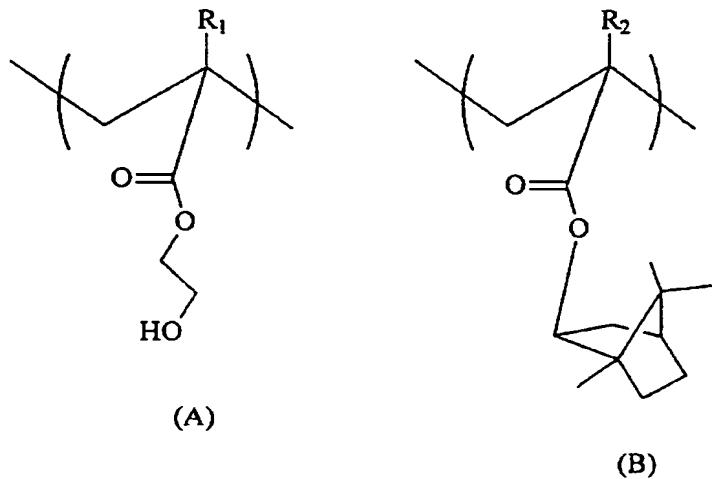
を有する請求項1に記載の組成物。構造中R₇は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そしてR₈ないしR₁₂は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖のC₁ないしC₄アルキル、アルコキシ、アミノ、

アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。

【請求項4】 アリルアルコールの1つのモノマー単位からなる前記ヒドロキシル含有ポリマーは約2000ないし10,000のポリマー重量平均分子量を有しそしてシクロヘキサノール、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート及びヒドロキシアリルアクリルアミド又はメタクリルアミドのモノマー単位からなる前記ポリマーは約9,000ないし38,000の数平均分子量を有する請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 更にアクリル酸又はメタアクリル酸の環状脂肪族エステルのモノマー単位を含む請求項1に記載の組成物。

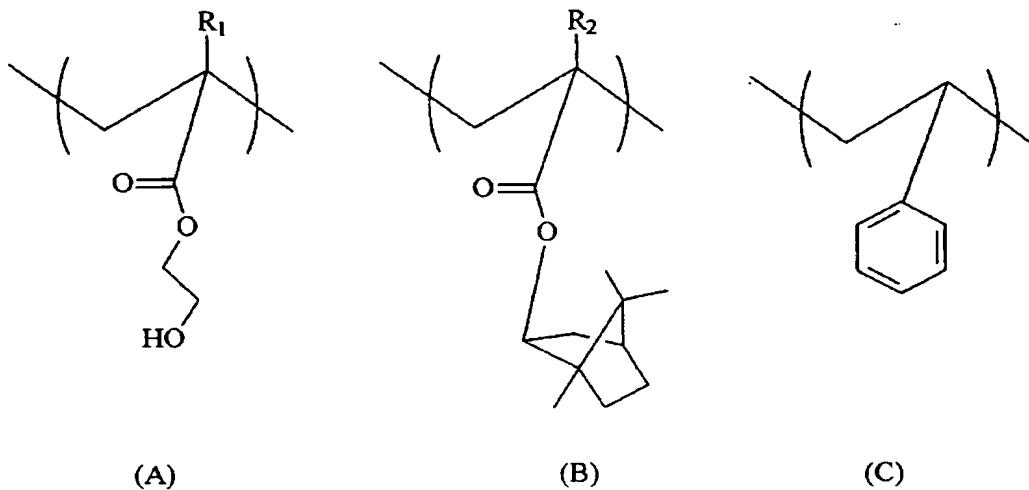
【請求項6】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位
【化3】



からなる請求項1に記載の組成物。ここでR₁及びR₂は独立して水素又はメチルである。

【請求項7】 モノマー単位(A)のモル%は約20ないし40モル%でありそしてモノマー単位(B)のモル%は約60ないし80モル%である請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位
【化4】

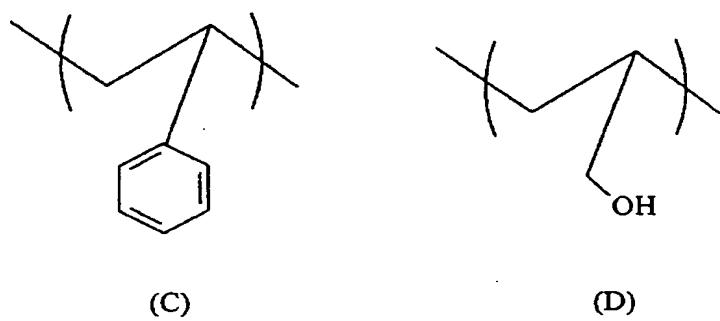


からなる請求項 1 に記載の組成物。ここで R_1 及び R_2 は独立して水素又はメチルである。

【請求項9】 モノマー単位（A）のモル%は約10ないし30モル%であり、モノマー単位（B）のモル%は約30ないし40モル%でありそしてモノマー単位（C）のモル%は約30ないし50モル%である請求項8に記載の組成物。

【請求項 10】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 5】

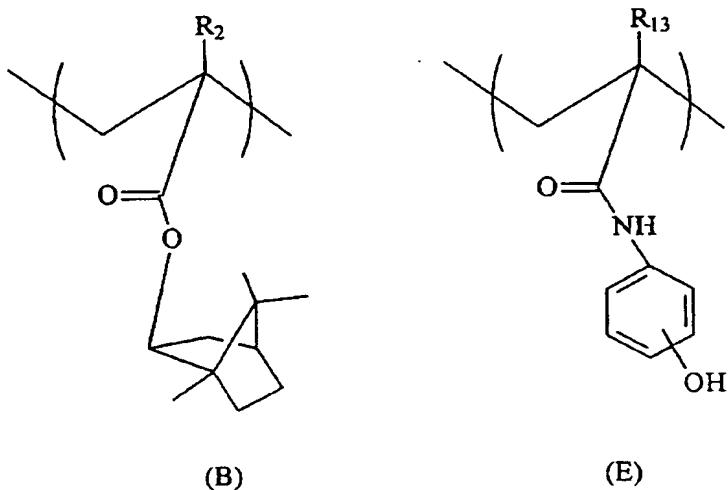


からなる請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】 モノマー単位 (C) のモル%は約 39～60 モル%であり、モノマー単位 (D) のモル%は約 40 ないし 61 モル%である請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 6】



からなる請求項 1 に記載の組成物。ここで R_2 及び R_{13} は独立して水素又はメチルである。

【請求項 13】 モノマー単位 (B) のモル%は約 70 ~ 90 モル%であり
そしてモノマー単位 (E) のモル%は約 10 ~ 30 モル%である請求項 12 に記
載の組成物。

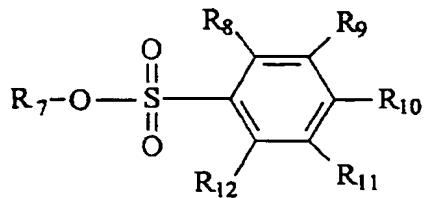
【請求項 14】 (a) 基板、(b) 基板上の熱硬化下塗り、及び(c) 前記熱硬化下塗りの上に置かれた放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィー感受性被覆基板。ここで前記熱硬化下塗りはヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化組成物からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約 10 モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とする。

【請求項15】 ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれるモノマー単位からなる請求項14に記載の被覆基板。

【請求項 16】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは更にアクリル酸又はメタアクリル酸単位の環状脂肪族エステルのモノマー単位を含む請求項 15 に記載の被覆基板。

【請求項17】 前記熱酸発生剤は次の一般構造

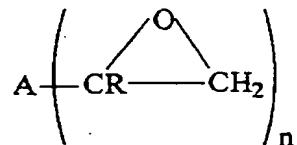
【化7】



を有する請求項14に記載の被覆基板。構造中R7は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そしてR8ないしR12は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖のC1ないしC4アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。

【請求項18】 多官能エポキシドは次の一般構造

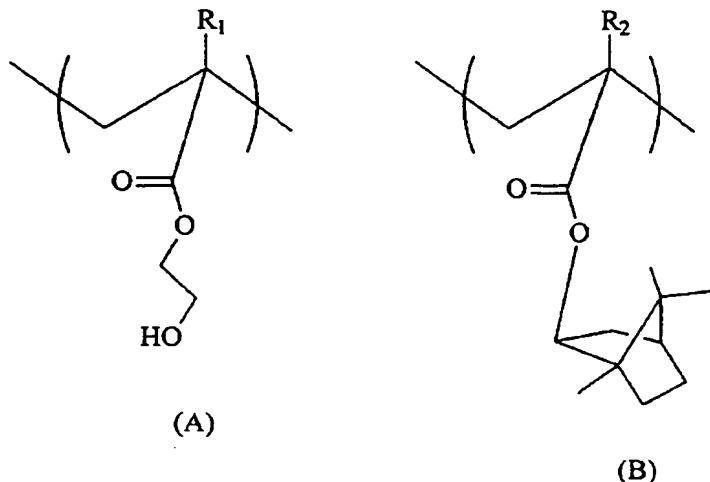
【化8】



を有する請求項14に記載の被覆基板。構造中Aは少なくとも2の原子価を有する多官能基であり、nは少なくとも2の整数でありそしてRは水素又はヒドロカルビル基である。

【請求項19】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化9】

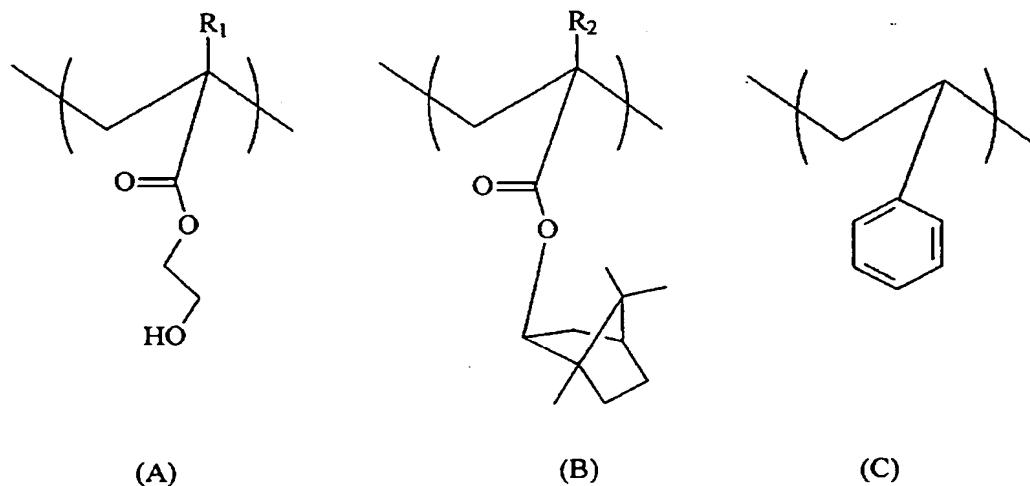


からなる請求項 1 4 に記載の被覆基板。ここで R_1 及び R_2 は独立して水素又はメチルである。

【請求項 20】 モノマー単位 (A) のモル%は約 20ないし 40 モル%でありそしてモノマー単位 (B) のモル%は約 60ないし 80 モル%である請求項 19 に記載の被覆基板。

【請求項21】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 10】

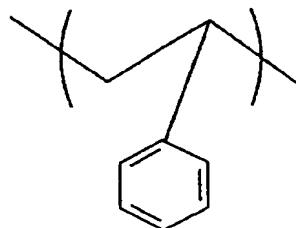


からなる請求項 1 4 に記載の被覆基板。ここで R_1 及び R_2 は独立して水素又はメチルである。

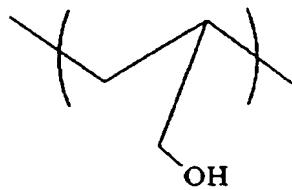
【請求項 22】 モノマー単位 (A) のモル%は約 10ないし 30モル%であり、モノマー単位 (B) のモル%は約 30ないし 40モル%でありそしてモノ

マー単位 (C) のモル%は約 30ないし 50モル%である請求項21に記載の被覆基板。

【請求項23】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位
【化11】



(C)

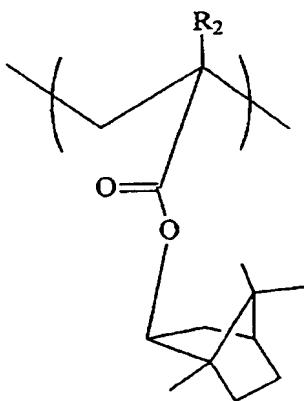


(D)

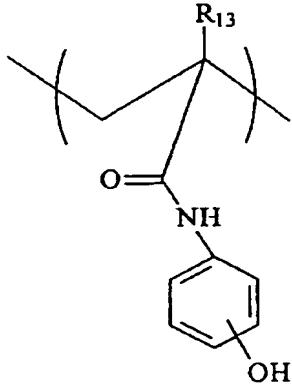
からなる請求項14に記載の被覆基板。

【請求項24】 モノマー単位 (C) のモル%は約 39～60モル%であり
そしてモノマー単位 (D) のモル%は約 40ないし 61モル%である請求項23
に記載の被覆基板。

【請求項25】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位
【化12】



(B)



(E)

からなる請求項14に記載の被覆基板。ここでR2及びR13は独立して水素又は
メチルである。

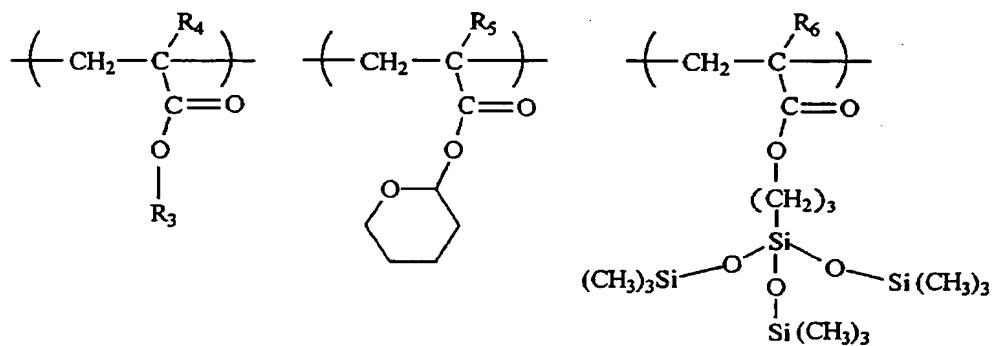
【請求項26】 モノマー単位 (B) のモル%は約 10～30モル%であり
そしてモノマー単位 (E) のモル%は約 70～90モル%である請求項25に記

載の被覆基板。

【請求項27】 前記放射線感受性レジスト上塗りはシリコンを含む化学増幅型レジストである請求項14に記載の被覆基板。

【請求項28】 前記放射線感受性上塗りは次のモノマー単位

【化13】



からなるポリマーを含む請求項27に記載の被覆基板。ここでR₃はメチル又はヒドロキシエチルであり、R₄は水素、メチル又はCH₂CO₂CH₃でありそしてR₅及びR₆は水素又はメチルであり、この場合それぞれの選択は独立してなされる。

【請求項29】 前記多官能エポキシド架橋剤は1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシド、及びビスフェノールAジグリシジルエーテルからなる群より選ばれ、そして前記熱酸発生剤はシクロヘキシルp-トルエンスルホネート、メンチルp-トルエンスルホネート及びシクロヘキシル2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートからなる群より選ばれる請求項15に記載の被覆基板。

【請求項30】 (a) 被覆基板を準備する；ここで前記被覆基板は基板、基板上の熱硬化下塗り、及び前記熱硬化下塗りの上の放射線感受性レジスト上塗りからなり、そして前記熱硬化下塗りはヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化組成物からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とする；

(b) 放射線感受性レジスト上塗りを化学線に画像形成露光する；そして

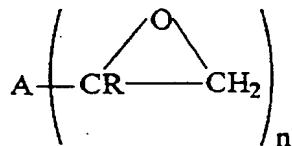
(c) 放射線感受性レジスト上塗りを現像剤で現像してレジスト画像を形作る段階からなるレリーフ構造物の製造方法。

【請求項31】 前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれるモノマー単位からなる請求項30に記載の方法。

【請求項32】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは更にアクリル酸又はメタクリル酸単位の環状脂肪族エステルのモノマー単位を含む請求項31に記載の方法。

【請求項33】 多官能エポキシドは次の一般構造

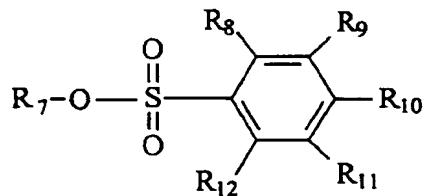
【化14】



を有する請求項30に記載の方法。構造中Aは少なくとも2の原子価を有する多官能基であり、nは少なくとも2の整数でありそしてRは水素又はヒドロカルビル基である。

【請求項34】 前記熱酸発生剤は次の一般構造

【化15】



を有する請求項30に記載の方法。構造中R7は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そしてR8ないしR12は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖のC1ないしC4アルキル、アルコキシ、アミノ、

アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。

【請求項35】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは約20ないし40モル%の2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位及び60ないし80モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位からなる請求項30に記載の方法。

【請求項36】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは約10ないし30モル%の2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、約30ないし40モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、及び約30ないし50モル%のスチレンモノマー単位からなる請求項30に記載の方法。

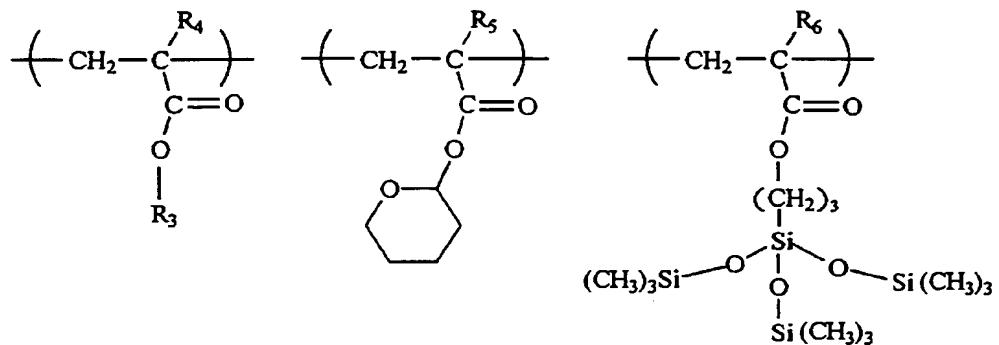
【請求項37】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは約39ないし60モル%のスチレンモノマー単位及び約40ないし61モル%のアリルアルコールモノマー単位からなる請求項30に記載の方法。

【請求項38】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは約10ないし30モル%のp-ヒドロキシフェニルアクリルアミド又はメタクリルアミドモノマー単位及び70ないし90モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位からなる請求項30に記載の方法。

【請求項39】 前記多官能エポキシド架橋剤は1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシド、及びビスフェノールAジグリシジルエーテルからなる群より選ばれ、そして前記熱酸発生剤はシクロヘキシルp-トルエンスルホネート、メンチルp-トルエンスルホネート及びシクロヘキシル2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートからなる群より選ばれる請求項31に記載の方法。

【請求項40】 前記放射線感受性レジスト上塗りは次のモノマー単位

【化16】



からなるポリマーを含む請求項30に記載の方法。ここでR₃はメチル又はヒドロキシエチルであり、R₄は水素、メチル又はCH₂CO₂CH₃でありそしてR₅及びR₆は水素又はメチルであり、この場合それぞれの選択は独立してなされる。

【請求項41】更に熱硬化下塗り組成物を除いてその画像を形作る段階を含む請求項40に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の分野】**

本発明は半導体製造において使用される深紫外 (deep UV) リソグラフィーそしてより特定すると化学増幅型二層レジスト系のための下塗り層に関する。

【0002】**【発明の背景】**

集積回路製造はマイクロ電子デバイスに活性素子及び相互連結構造を確定するための光リソグラフィーの手順の使用に依存する。最近に至るまで、光の g-ライン (436 nm) 及び I-ライン (365 nm) が大部分のマイクロリソグラフィーの適用のために使用されてきた。しかしながら、より小さい寸法の解像を達成するため、半導体製造におけるマイクロリソグラフィーに使用される光の波長は 256 nm 及び 193 nm の深紫外領域に短縮された。深紫外波長の使用に関する問題はより高い波長で使用するレジストは過度に吸収性且つ鈍感であることであった。従って、深紫外光波長を利用するためには、低い光学吸収及び向上した感度を有する新しいレジスト材料が必要であった。

【0003】

上述の基準を満たすため、酸に不安定なポリマーの使用を通して化学増幅型レジスト材料が最近開発された。それらは解像度を増大させる点で大いに有望であることが分かった。しかしながら、化学増幅型レジスト系は多くの欠点を有する。一つの問題は定常波効果であり、これは露光の間に単色深紫外光が反射性基板の表面で反射されて生ずる。レジストにおける定常波の形成は解像度を低下させそして線幅の変動を引き起こす。例えば、ポジ型レジストにおける定常波はレジスト／基板の界面に据引きを生じ、レジストの解像度を低下させる傾向がある。

【0004】

その外に、化学増幅型レジストのプロフィール及び解像度は基板ポイソニング (poisoning) により変化することがある。特に、この作用は基板が窒化物層を有する場合に起こる。窒化物被膜中の N-H 結合は窒化物／レジストの界面において酸を非活性化すると信じられている。ポジ型レジストの場合、この結果不溶

性部分が生じ、そしてレジストにスカムが、又はレジスト／基板の界面に裾引きを生ずる。

【0005】

その上、リソグラフ縦横比から0.18 μm より小さい特徴を印刷するためには化学増幅型レジスト層が薄いこと、例えば約0.5 μm であることが必要である。このことは次にレジストがレジスト像の特徴を下層の基板に転写することができるよう勝れたプラズマエッチング抵抗を有することを必要とする。しかしながら、化学増幅型レジストの吸収を減らすためには芳香族基、例えばノボラックに含まれるそれを除かなければならず、これは次にエッチング抵抗を減らす。

【0006】

化学増幅型被膜を施す前基板におかれた下層又は下塗り被膜を利用して上述の問題を軽減することができる。下塗りは大部分の深紫外光を吸収して定常波効果を軽減する。更に、下塗りはレジスト／基板の界面において酸触媒の非活性化を防ぐ。その上、下塗り層はエッチング抵抗をもたらす芳香族基を含ませることができる。

【0007】

代表的な二層レジスト法においては、下塗り層を基板に塗布する。次いで化学増幅型レジストを下塗り層の上に塗布し、深紫外光に露光しそして現像して化学増幅型レジスト上塗りに画像を形作る。次いで二層レジスト系を酸素プラズマエッチング環境に置いて化学増幅型レジストが現像により除かれた部分において下塗り層をエッチングする。二層系の化学増幅型レジストは典型的にはケイ素を含み、従って酸素プラズマエッチングに耐えることが可能である。底層がエッチングされた後、レジスト系は下にある基板を除去する非酸素プラズマエッチング化学のようなその後の処理に使用することができる。

【0008】

下塗りは定常波を減衰し、そして基板ポイソニングを軽減するが、別の問題を提起する。第一に、下塗り層によっては化学増幅型レジストの溶媒成分に可溶性である。もし上塗り及び下塗り層の間に混合が起こると、上のレジスト層の解像及び感受性に有害な影響を与えるであろう。

【0009】

更に、化学増幅型レジスト及び下塗り層の間で屈折率に大きな差があると、光は下塗り層で反射されてレジストに定常波効果を与える原因となる。従って、二層の間で屈折率は反射の影響を最小にするため釣り合っていなければならない。

【0010】

下塗り層に関する別の問題は芳香族基の混入によりしばしば過度に吸収性であることである。ある半導体製造用深紫外露光装置はレジストに露光するため及び露光マスクをレジストの下の層に対して位置を調整するための両方に同じ波長の光を使用する。下塗り層が過度に吸収性であると、位置の調整に必要な反射光は過度に弱められて実用的でなくなる。しかしながら、下塗り層が十分に吸収性でないと、定常波が生じ得る。配合者はこれらの相反する主題を考量しなければならない。

【0011】

更に、下塗りによってはプラズマ化学作用に対して極めて不十分なプラズマエッティング抵抗を示す。下塗りのエッティング抵抗は商業的に実用可能であるためにはノボラック樹脂のエッティング速度に匹敵しなければならない。

【0012】

その上、ある下塗り層では放射線感受性レジスト上塗り層を塗布することができる前に橋かけを形成させるため紫外露光を必要とする。紫外光架橋下塗り層に関する問題点はそれらが十分な橋かけを形成させるために長い露光時間を必要とすることである。長い露光時間は処理量に対する重大な制約となりそして集積回路製造の費用に付加する。紫外光装置は又均一な露光を与えることなく従って下塗り層のある部分は下塗り層の他の部分より過度に橋かけされることがある。更に、紫外光架橋露光装置は極めて高価でありそして費用及び場所的な制約から大部分のレジスト塗布装置には含まれていない。

【0013】

ある種の下塗り層は加熱により橋かけされる。しかしながら、これらの下塗り層に関する問題点はそれらが上塗り層を塗布することができるまでに高い硬化温度及び長い硬化時間を必要とすることである。商業的に有用であるためには、下

塗り層は250°Cより低い温度そして180秒より短い時間で硬化可能でなければならぬ。硬化後、下塗りはその後の高温処理に耐えるように高いガラス転移温度を具有しなければならない。

【0014】

従つて、深紫外光リソグラフィーにおける下塗り層として有用な熱硬化性ポリマー組成物を提供することが本発明の目的である。本発明の別の目的は約250°Cより低い温度そして約3分より短い時間で硬化する下塗り層を提供することである。本発明の更に別の目的は上塗りレジストの溶媒系に対して不溶であり、反射効果を最小にし、そしてノボラック樹脂に匹敵するエッティング速度を有する下塗り層を提供することである。

本発明のその他のそして更に別の目的、利点及び特徴は以下の記述により明らかになるであろう。

【0015】

【発明の要約】

本発明はヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物に関する。この熱硬化性ポリマー組成物は溶媒に溶解しそして深紫外リソグラフィーにおける下塗り層として使用することができる。

【0016】

更に、本発明は又基板、基板上の熱硬化下塗り組成物、及び前記熱硬化下塗り組成物の上の放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィー感受性被覆基板に関する。更に、本発明はレリーフ構造物の製造のため光リソグラフィー感受性被覆基板を使用する方法に関する。

【0017】

【好ましい実施態様の説明】

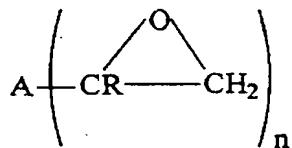
本発明は深紫外リソグラフィーにおける下塗り層を作るために使用される熱硬化性ポリマー組成物に関する。熱硬化性ポリマー組成物はヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる。多官能エポキシドのポリマーのヒドロキシル基に対するモル比は約1:3ないし3:1、好

ましくは約1:2ないし2:1である。組成物を加熱すると、エポキシドはポリマー鎖を架橋してその結果熱硬化ポリマー母材を生ずる。

【0018】

本発明に使用する多官能エポキシ架橋剤は次の一般式

【化17】



を有し、式中Aは少なくとも2の原子価の多官能基であり、nは少なくとも2の整数であり、そしてRはヒドロカルビル基である。Aは脂肪族又は芳香族である。脂肪族型のエポキシ橋架け剤はポリヒドロキシ、ポリチオ及びポリカルボキシ脂肪族化合物のグリシジルエーテル、特にポリアルコールのポリグリシジルエーテルを含み、例えば、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、パラシクロヘキシルジメタノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを含む末端ジオールのジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル及びグリセロールトリグリシジルエーテルを含むトリオールのトリグリシジルエーテル、及びペンタエリトリトールテトラグリシジルエーテルを含むテトロールのテトラグリシジルエーテルなどである。エポキシ化されたオレフィン化合物、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化シクロオレフィン及び環状ジエン、環状脂肪族エポキシド例えばビニルシクロヘキセンジオキシド及びビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペートなどを挙げることもできる。

【0019】

好みしい芳香族型のエポキシ架橋剤としては、分子当たり約2ないし4個のヒドロキシ、チオ、カルボキシ、又はそのような基の混合物を有する芳香族化合物のグリシジルエーテル、チオエーテル、及びエステルを挙げることができ、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジル

エーテル、レゾルシンのジグリシジルエーテル、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル、クレゾールノボラックのポリグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエーテルなどである。前述の芳香族ポリグリシジルエーテル及びエステルのポリアルキレンオキシドのポリグリシジルエーテルも適當である。

【0020】

エポキシ架橋剤は好ましくは約90ないし6000、より好ましくは約180ないし約800、そして特に約180ないし300のエポキシド当量重量を有する。

1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシド、及びビスフェノールAジグリシジルエーテルからなる群のジエポキシド架橋剤が好ましい。

【0021】

熱硬化性ポリマー組成物はヒドロキシル含有ポリマーも含む。任意の適當なヒドロキシル含有ポリマー、例えばシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、アリルアルコールなどのモノマー単位からなるポリマーを使用することができる。本発明は上で指定されたポリマーの共重合体、三量体なども含めるものである。更に、ノボラックを含むポリマーも使用することができる。

【0022】

好ましくは、シクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート及びヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミドのモノマー単位からなるポリマーは約9000ないし38,000、より好ましくは14,000ないし30,000そして更に一層好ましくは約18,000ないし22,000の数平均分子量を有する。

【0023】

その上、熱硬化性ポリマー組成物はアクリル酸又はメタクリル酸の環状脂肪族エステルのモノマー単位を更に含むこともある。適當なアクリル酸又はメタクリ

ル酸の環状脂肪族エステルのモノマー単位の例はシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート及びイソボルニルアクリレート又はメタクリレートなどである。好ましいアクリル酸又はメタクリル酸の環状脂肪族エステルのモノマー単位はイソボルニルアクリレート又はメタクリレートである。その上、ヒドロキシル含有ポリマーは芳香族モノマー単位、好ましくはスチレンを更に含むこともある。

【0024】

適当なヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレートの例はヒドロキシメチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート又はメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート又はメタクリレート、及び6-ヒドロキシヘキシルアクリレート又はメタクリレートなどである。好ましくは、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレートは第一級ヒドロキシル基を含むが、第二級アルコール基又は第一級及び第二級アルコール基の混合物も使用することができる。第二級アルコールの適当な例は2-ヒドロキシ-2-メチルエチルアクリレート又はメタクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルプロピルアクリレート、4-ヒドロキシ-4-メチルブチルアクリレート又はメタクリレート、5-ヒドロキシ-5-メチルペンチルアクリレート又はメタクリレートなどである。好ましいヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレートの例は2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートである。

【0025】

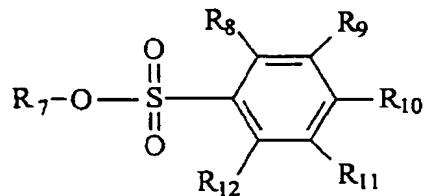
熱硬化性ポリマー組成物は場合により熱酸発生剤を含むことがある。一般に、熱酸発生剤は酸モノマー単位例えはフェノール性モノマー単位がヒドロキシル含有ポリマーに存在しない場合必要である。ヒドロキシル含有ポリマーが十分な酸モノマー単位を含まない場合、熱硬化性ポリマー組成物は約250°Cより低い温度及び約3分より短い時間で硬化しない。一般に、フェノール性モノマー単位がヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在する場合、熱酸発生剤は必要がない。しかしながら、フェノール性モノマーの量が約10モル%

より少ない場合、熱酸発生剤が必要であろう。

【0026】

好ましくは、熱酸発生剤は次の一般式

【化18】



を有し、式中 R_7 は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そして R_8 ないし R_{12} は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖の C1 ないし C4 アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。より好ましい熱酸発生剤はシクロヘキシル ρ -トルエンスルホネート、メンチル ρ -トルエンスルホネート及びシクロヘキシル 2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートである。熱硬化性組成物中の熱酸発生剤の量は約 1 ないし 20 重量%、好ましくは約 2 ないし 15 重量%、そしてより好ましくは約 4 ないし 10 重量% である。

【0027】

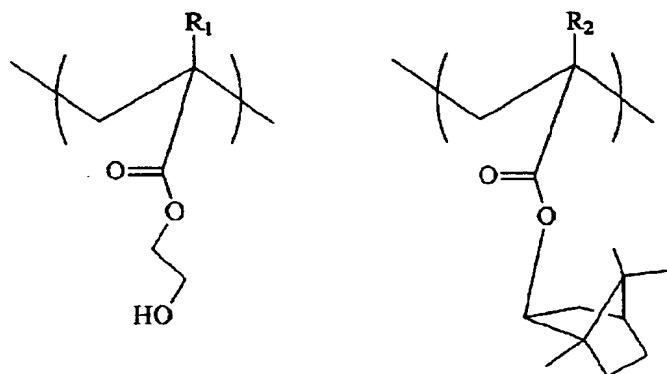
本発明の熱硬化性ポリマー組成物は約 50°C の温度に到達するまで相当な橋かけが始まつてはならない。50°C より低温で相当程度の橋かけは室温でゲル形成を引き起こすことがあり、これはその貯蔵寿命を短くする。ゲル形成は熱硬化性ポリマー組成物をマイクロリソグラフィーにおける下塗り層として使用する場合、結果として基板の全体で均一でない被覆及び線幅の変動を生ずる。

【0028】

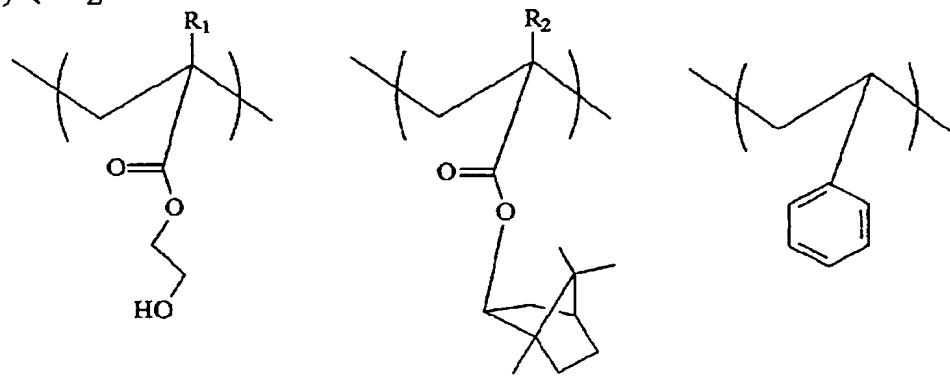
本発明のより好ましいポリマーは次のモノマー単位

【化19】

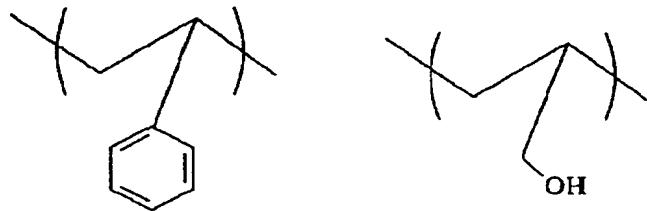
ポリマー1



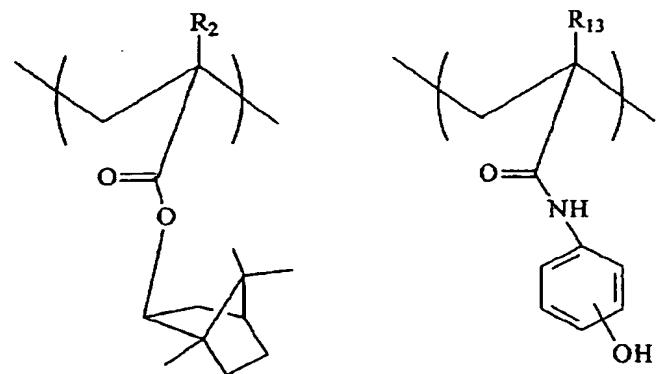
ポリマー2



ポリマー3



ポリマー4



を有するポリマーからなり、ここで上のそれぞれの式中、R₁、R₂及びR₁₃は独

立して水素又はメチルから選ばれる。

【0029】

ポリマー1は約60ないし80モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位及び約20ないし40モル%の2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位からなる。

ポリマー2は約30ないし40モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、約10ないし30モル%の2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、及び約30ないし50モル%のスチレンモノマー単位からなる。

【0030】

ポリマー3は約39ないし60モル%のスチレンモノマー単位及び約40ないし61モル%のアリルアルコールモノマー単位からなる。それはScientific Polymer Products, Inc., Ontario, NYから商業的に入手することができる。

ポリマー4は約70ないし90モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、及び約10ないし30モル%のp-ヒドロキシフェニルアクリルアミド又はメタクリルアミドモノマー単位からなる。

【0031】

上述のポリマーの重合は任意の適当な重合方法例えば遊離基重合により果たすことができる。ポリマー1、2及び4の数平均分子量は約9,000ないし38,000、好ましくは約14,000ないし20,000そしてより好ましくは約18,000ないし22,000である。ポリマー3の重量平均分子量は約2000ないし20,000、好ましくは約2,000ないし10,000、そしてより好ましくは約2000ないし5000である。

【0032】

本発明は基板、基板上の熱硬化下塗り組成物、及び熱硬化下塗り組成物の上の放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィー被覆基板にも関する。熱硬化下塗り組成物はヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び、場合により、熱酸発生剤からなりそして加熱されて架橋母材を形成した熱硬化性ポリマー組成物からなる。上述のポリマーのいずれもヒドロキシル含有ポリマー

として使用することができる。好ましくは、ヒドロキシル含有ポリマーはポリマー1、2、3又は4から選ばれる。

【0033】

本発明は更にレリーフ構造物の製造のため光リソグラフィー被覆基板を使用する方法に関し、この方法は光リソグラフィー被覆基板を準備し、放射線感受性レジスト上塗りを化学線に画像形成露光し、そして放射線感受性レジスト上塗りを現像剤で現像して放射線感受性レジスト上塗りに開口部分を形成させることによりレジスト画像を形作る段階からなる。更に、熱硬化下塗り組成物を現像した放射線感受性レジスト上塗りの開口部分において任意の適当な方法例えば酸素プラズマエッティングにより除去して熱硬化下塗り組成物に画像を形作ることができる。

【0034】

熱硬化性ポリマー組成物の一つの利点はそれが約250°Cより低い温度及び約180秒より短い時間で硬化することである。これは温度及び時間の制約が商業的な実用可能性にとって重要であるレジスト系の下塗り層として特に有用なものとしている。

【0035】

下塗り及び放射線感受性組成物の両方は既知の塗布方法により基板に均一に塗布される。組成物は有機溶媒に可溶化しそして塗料はスピニーコーティング、浸漬塗り、ナイフ塗布、積層塗り、はけ塗り、吹付け塗り、及びリバースロール塗布により塗布することができる。被覆の厚さの範囲は一般に放射線感受性レジストについては約0.1ないし10μm以上そしてより好ましくは約0.1ないし1.5μm並びに下塗り層については約0.3ないし3.0μmに及ぶ。塗布作業の後、溶媒は一般に硬化又は乾燥により除かれる。

【0036】

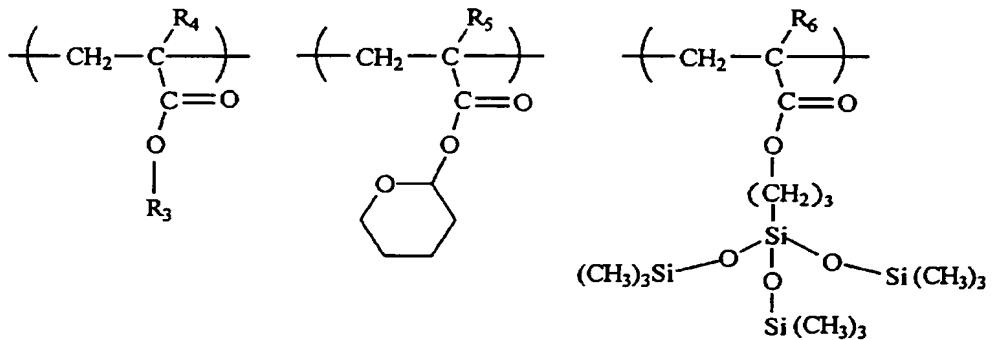
下塗り及び上塗り放射線感受性組成物の両方に適当な溶媒はケトン、エーテル及びエステル、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノン、2-メトキシ-1-プロピレンアセテート、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-エトキシ

エチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、1,2-ジメトキシエタンエチルアセテート、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリドン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを含む。

【0037】

本発明の放射線感受性レジスト上塗りは任意の適当な放射線感受性レジストでよい。典型的には深紫外領域における放射線に感受性の化学增幅型レジストであり、例えば米国特許第5,492,793号及び第5,747,622号が参考される。好ましくは、二層レジスト系の場合、放射線感受性レジストはそれを酸素プラズマエッティングから保護するためケイ素を含む。好ましい放射線感受性レジスト上塗りは次のモノマー単位

【化20】



からなるポリマーからなり、ここでR₃はメチル又はヒドロキシエチルであり、R₄は水素、メチル又はCH₂CO₂CH₃であり、そしてR₅及びR₆は水素又はメチルであり、この場合それぞれの選択は独立してなされる。

【0038】

放射線感受性レジストは光酸発生性(PAG)化合物を含むこともある。PAG化合物は任意の適当な種類例えばスルホニウム又はヨードニウム塩、ニトロベ

ンジルエステル、イミドスルホネートエステルなどでよい。典型的にはPAGはポリマーの重量に基づいて約1ないし10%の量で存在させる。

【0039】

レリーフ構造物の製造には、放射線感受性レジストを化学線に画像形成露光する。用語「画像形成」露光は予め決めたパターンを含むフォトマスクを通しての露光、被覆基板の表面を移動するコンピュータ制御レーザービームによる露光、コンピュータ制御電子ビームによる露光、及び対応するマスクを通してのX線又は紫外線による露光を含む。画像形成露光はレジストの露光領域に酸を生成し、これが酸不安定な基を分裂して水溶性のポリマーを生ずる。通常は、画像形成露光後、化学增幅型レジストは露光後熱処理にかけられ、これにより光酸発生剤と酸不安定基との反応は実質的に完了する。

【0040】

画像形成露光及び材料の任意の熱処理の後、上層放射線感受性レジストの露光部分は通常は現像剤水溶液に溶解して除かれる。特定の現像剤の選択はフォトレジストの種類、特にポリマー樹脂又は生成する光分解生成物の性質に依存する。現像剤は有機溶媒又はそれらの混合物を添加することができる塩基の水溶液から構成することができる。特に好ましい現像剤は水性アルカリ性溶液である。これらは、例えば、アルカリ金属のケイ酸塩、リン酸塩、水酸化物及び炭酸塩の水溶液、しかしながら特にテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの、そして特に好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の水溶液を含む。希望するなら、比較的少量の潤滑剤及び/又は有機溶媒をこれらの溶液に添加することもできる。

【0041】

上述の二層法に使用する放射線感受性レジストは典型的にはケイ素を含むか又は現像後レジスト中に混合されたケイ素を含む。画像が放射線感受性レジスト中に形成された後、基板は下層被覆を除くため酸素からなるプラズマエッティング環境に置かれる。放射線感受性レジスト中に混合されたケイ素は酸素プラズマに当たられると二酸化ケイ素を形成しそしてそれをエッティングから防護し、それによりレリーフ構造物を下塗り層に形作ることができる。

【0042】

酸素プラズマ段階の後、二層レリーフ構造を担持する基板は一般に少なくとももう一つの処理工程にかけられ、二層被覆で覆われていない部分の基板が変化を受ける。典型的には、これはドーパントの注入、基板へ他の物質の沈着又は基板のエッティングであることができる。これに続いて通常は基板からのレジスト被覆の除去を一般的にはフッ素／酸素プラズマエッティングにより実行する。

【0043】

本発明は以下に実施例を参考にしてより一層詳しく説明するが、この実施例は限定のためではなく、例証を目的とするものである。

【0044】

実施例1

ポリマー1の合成方法

磁気攪拌棒、添加用漏斗、コンデンサー、及び窒素導入一排出口を備えた100ml三つ首丸底フラスコに24.0gのイソボルニルメタクリレート、6.0gのp-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、30mlのテトラヒドロフラン(THF)及び0.45gの2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)を添加した。混合物を65°Cに加熱しそして18時間攪拌した。溶液を1リットルのヘキサンの添加により沈殿させ、そして沈殿を濾過した。固体を水流アスピレーター真空下で1時間乾燥させ、次に80mlのTHFに溶解しそして1リットルのヘキサン中で再沈殿させた。沈殿を濾過し、そして固体を4ミリバールで24時間乾燥させた。ポリマーの収率は77-80%であった。分子量及び分子量分布をWaters Corp.の液体クロマトグラフを使用して測定した。数平均分子量は21,933でありそして多分散度(M_w/M_n)は3.30であった。熱分解測定(TGA)をパーキンエルマーの熱重量分析装置を使用して測定した所、250~380°Cで60%の重量損失であった。ポリマーの構造及び組成をBruker 250 MHz NMR一分光分析計を使用して分析した。イソボルニルメタクリレートのモル%は82.7%そしてp-ヒドロキシフェニルメタクリルアミドのモル%は17.3%であった。

【0045】

実施例2

配合実施例

重量で11%の熱硬化性ポリマー組成物を9.96gの上で製造したポリマー1及び1.04gの1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテルを8.9gのプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解して配合した。混合物を一晩揺すり、そして下塗り溶液を0.1ミクロンのフィルターを通して2回濾過した。

【0046】

実施例3

配合実施例

重量で11%の熱硬化性ポリマー組成物を9.96gの上で製造したポリマー1及び1.42gのジシクロ pentadienylエポキシドを8.9gのPGMEA中で合せそして溶解して配合した。混合物を一晩揺すり、そして下塗り溶液を0.1ミクロンのフィルターを通して2回濾過した。

【0047】

実施例4-13

配合実施例

下の表1はScientific Polymer Products, Inc. から入手したポリマー3(ステレン60モル%及びアリルアルコール40モル%)のエポキシド架橋剤及び熱酸発生剤(シクロヘキシルp-トルエンスルホネート)との配合を示す。配合方法は実施例2及び3と同じである。

【0048】

【表1】

表 1

実施例	ポリマー3 (グラム)	橋かけ剤 (グラム)	熱酸生成剤 (グラム)	PGMEA (グラム)
4	2.17	0.84(DCPDE)	0.192	16.8
5	2.52	0.49(DCPDE)	0.192	16.8
6	2.22	0.86(DCPDE)	0.128	16.8
7	1.88	1.13(CDDG)	0.192	16.8
8	2.31	0.70(CDDG)	0.192	16.8
9	1.92	1.15(CDDG)	0.128	16.8
10	2.39	0.92(DCPDE)	0.288	16.40
11	2.34	0.90(DCPDE)	0.360	16.40
12	2.07	1.25(CDDG)	0.288	16.40
13	2.02	1.22(CDDG)	0.360	16.40

DCPDE—ジシクロペンタジエニルジエポキシド

CDDG—シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル

【0049】

実施例14

二層レジストの製造

シリコンウェーハーを実施例2の下塗り溶液でスピンドルコートしそして250°Cで3分間焼成して厚さ0.50ミクロンの被膜を得た。下塗りの上に放射線感受性レジスト上塗りをスピンドルコートしそして100°Cで1分間焼成して厚さ0.25ミクロンの被膜を得た。放射線感受性レジスト上塗りはテトラヒドロピラニルメタクリレート/メチルメタクリレート/メタクリルオキシプロピルトリス(トリメトキシ)シランの三量体、トリフェニルスルホニウム-トリフレートPAG、トリフェニルイミドール塩基化合物及びPGMEA溶媒からなる化学增幅型レジスト系であった。次いでコートしたウェーハーを0.6NA ISI 193nmマイクロステッパーを使用して露光した。ウェーハーを100°Cで1分間露光後焼成しそして0.262N TMAH水溶液中で30秒間現像した。ウェーハーを回転乾燥しそして走査型電子顕微鏡分析(SEM)により分析した。SEMから

の画像は二層レジストが0.14ミクロンの微小形状を解像することができたことを示した。この二層は0.14 μm の微小形状を解像することができた。更に、下塗りのガラス転移温度は250°Cより高く、これはその後の高温処理に耐え得ることを示している。その上、下塗りの酸素プラズマエッティング速度はノボラックのエッティング速度の15%以内であった。

実施例3の下塗りを使用して手順を繰り返したが同じ結果が得られた。

【0050】

上記は本発明の例証でありそしてそれを限定するものと解釈すべきではない。本発明は次の特許請求の範囲並びにそれに包含される特許請求の範囲との均等物により限定される。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年11月30日(2000.11.30)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

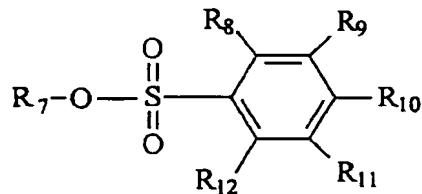
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも 1 つのモノマー単位からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約 10 モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、そしてここで熱酸発生剤は次の一般構造

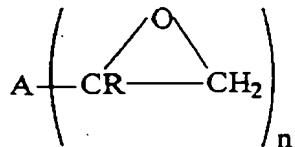
【化 1】



を有し、構造中 R_7 は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そして R_8 ないし R_{12} は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖の C_1 ないし C_4 アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。

【請求項 2】 多官能エポキシドは次の一般構造

【化2】



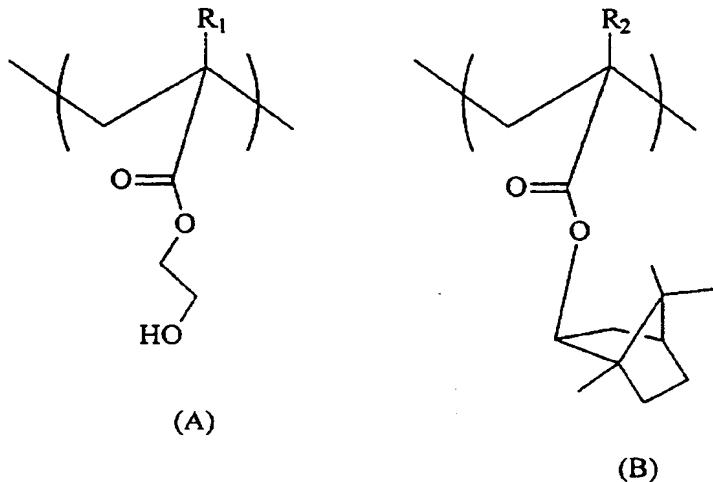
を有する請求項1に記載の組成物。構造中Aは少なくとも2の原子価を有する多官能基であり、nは少なくとも2の整数でありそしてRは水素又はヒドロカルビル基である。

【請求項3】 アリルアルコールの1つのモノマー単位からなる前記ヒドロキシル含有ポリマーは約2000ないし10,000のポリマー重量平均分子量を有しそしてシクロヘキサノール、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート及びヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミドのモノマー単位からなる前記ポリマーは約9,000ないし38,000の数平均分子量を有する請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 更にアクリル酸又はメタクリル酸の環状脂肪族エステルのモノマー単位を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマー単位からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、ここでヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化3】

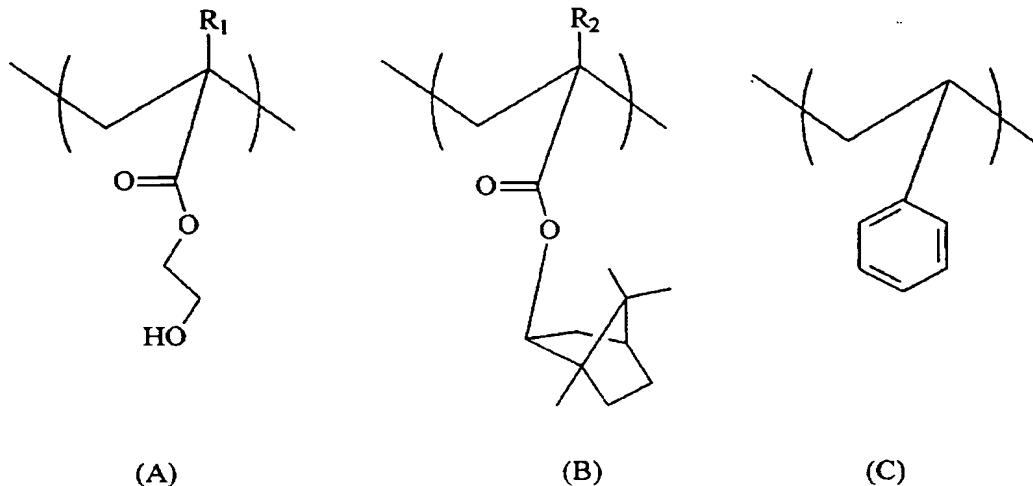


からなり、ここで R_1 及び R_2 は独立して水素又はメチルである。

【請求項 6】 モノマー単位 (A) のモル%は約 20 ないし 40 モル%でありそしてモノマー単位 (B) のモル%は約 60 ないし 80 モル%である請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも 1 つのモノマー単位からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約 10 モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、ここでヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化4】

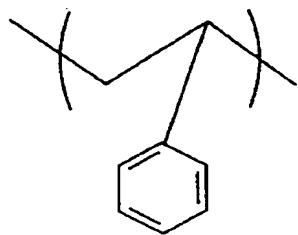


からなり、ここで R_1 及び R_2 は独立して水素又はメチルである。

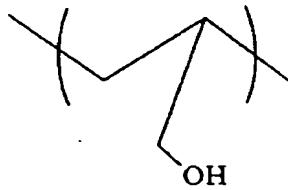
【請求項 8】 モノマー単位 (A) のモル%は約 10ないし 30モル%であり、モノマー単位 (B) のモル%は約 30ないし 40モル%でありそしてモノマー単位 (C) のモル%は約 30ないし 50モル%である請求項 7に記載の組成物。

【請求項9】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマー単位からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、ここでヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化5】



(C)



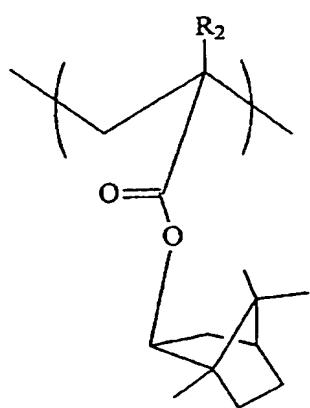
(D)

からなる。

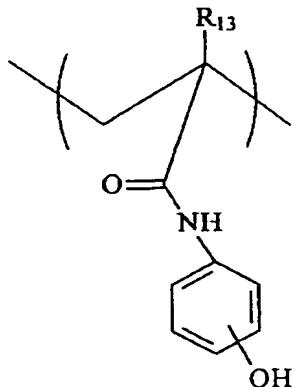
【請求項10】 モノマー単位(C)のモル%は約39～60モル%であり、そしてモノマー単位(D)のモル%は約40ないし61モル%である請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマー単位からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、ここでヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化6】



(B)



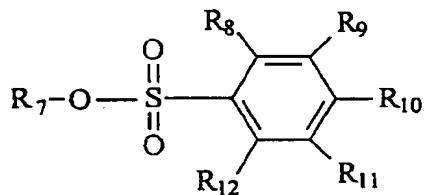
(E)

からなり、ここでR₂及びR₁₃は独立して水素又はメチルである。

【請求項12】 モノマー単位(B)のモル%は70~90モル%でありそしてモノマー単位(E)のモル%は10~30モル%である請求項11に記載の組成物。

【請求項13】 (a) 基板、(b) 基板上の熱硬化下塗り、及び(c) 前記熱硬化下塗りの上に置かれた放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィー感受性被覆基板。ここで前記熱硬化下塗りはヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤を含有する熱硬化組成物からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、そしてここで熱酸発生剤は次の一般構造

【化7】



を有し、構造中R₇は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そしてR₈ないしR₁₂は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖のC₁ないしC₄アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。

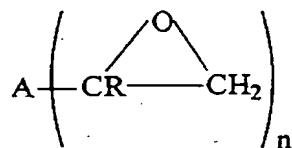
【請求項14】 (a) 基板、(b) 基板上の熱硬化下塗り、及び(c) 前記熱硬化下塗りの上に置かれた放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィー感受性被覆基板。ここで前記熱硬化下塗りはヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤を含有する熱硬化組成物からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、

ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれるモノマー単位からなる。

【請求項15】 ヒドロキシル含有ポリマーは更にアクリル酸又はメタクリル酸単位の環状脂肪族エステルのモノマー単位を含む請求項14に記載の被覆基板。

【請求項16】 多官能エポキシドは次の一般構造

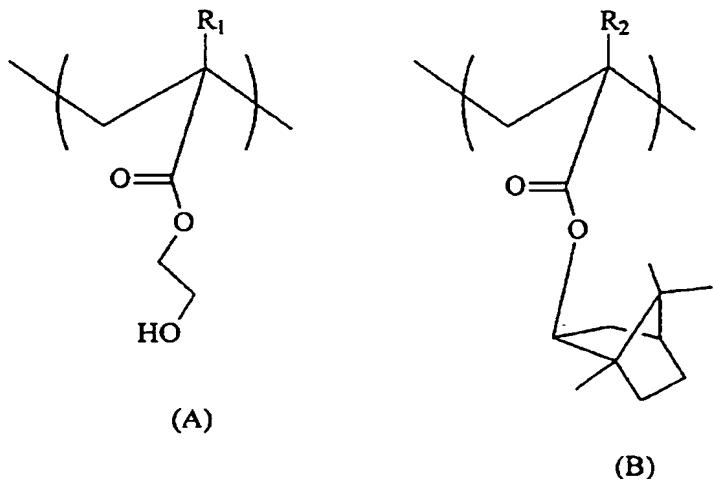
【化8】



を有する請求項13に記載の被覆基板。構造中Aは少なくとも2の原子価を有する多官能基であり、nは少なくとも2の整数でありそしてRは水素又はヒドロカルビル基である。

【請求項17】 ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

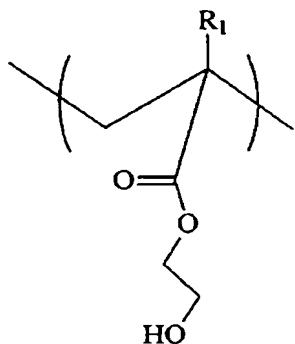
【化9】



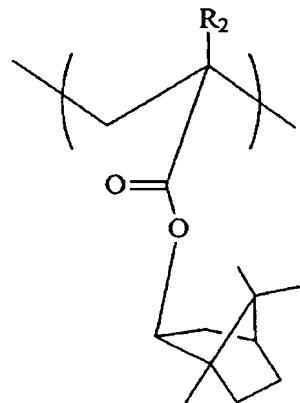
からなる請求項14に記載の被覆基板。ここでR₁及びR₂は独立して水素又はメチルである。

【請求項18】 モノマー単位（A）のモル%は約20ないし40モル%でありそしてモノマー単位（B）のモル%は約60ないし80モル%である請求項17に記載の被覆基板。

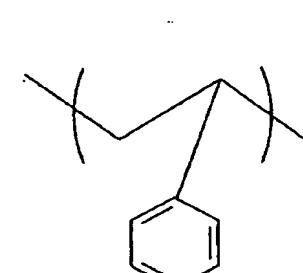
【請求項19】 ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位
【化10】



(A)



(B)

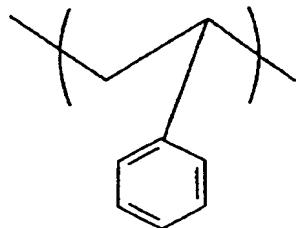


(C)

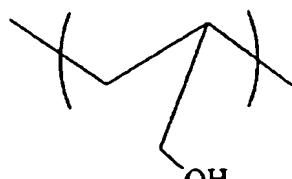
からなる請求項13に記載の被覆基板。ここでR₁及びR₂は独立して水素又はメチルである。

【請求項20】 モノマー単位（A）のモル%は約10ないし30モル%であり、モノマー単位（B）のモル%は約30ないし40モル%でありそしてモノマー単位（C）のモル%は約30ないし50モル%である請求項19に記載の被覆基板。

【請求項21】 ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位
【化11】



(C)

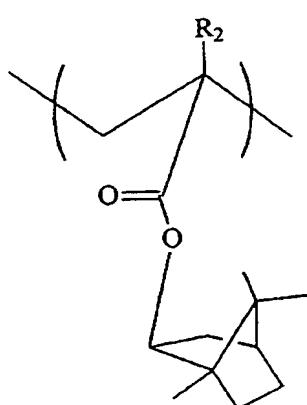


(D)

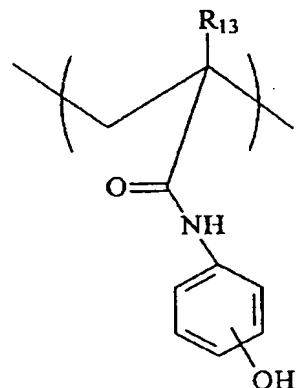
からなる請求項13に記載の被覆基板。

【請求項22】 モノマー単位（C）のモル%は約39-60モル%であり、そしてモノマー単位（D）のモル%は約40ないし61モル%である請求項21に記載の被覆基板。

【請求項23】 ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位
【化12】



(B)



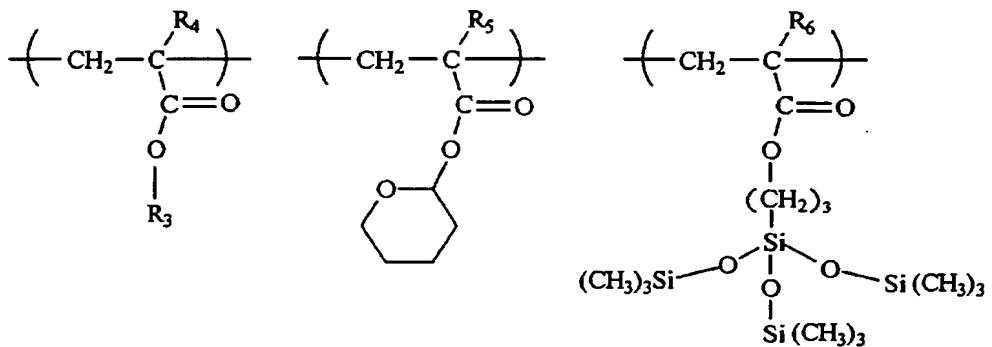
(E)

からなる請求項13に記載の被覆基板。ここでR2及びR13は独立して水素又はメチルである。

【請求項24】 モノマー単位（B）のモル%は10～30モル%であり、そしてモノマー単位（E）のモル%は70～90モル%である請求項23に記載の被覆基板。

【請求項25】 放射線感受性レジスト上塗りはシリコンを含む化学增幅型レジストである請求項13に記載の被覆基板。

【請求項26】 放射線感受性上塗りは次のモノマー単位
【化13】

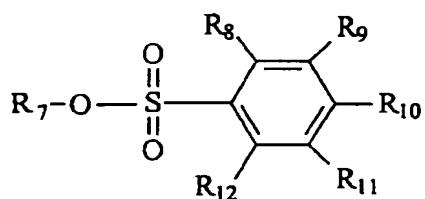


からなるポリマーからなる請求項25に記載の被覆基板。構造中R₃はメチル又はヒドロキシエチルであり、R₄は水素、メチル又はCH₂CO₂CH₃でありそしてR₅及びR₆は水素又はメチルであり、この場合それぞれの選択は独立してなされる。

【請求項 27】 多官能エポキシド架橋剤は 1, 4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペニタジエンジエポキシド、及びビスフェノール A ジグリシジルエーテルからなる群より選ばれ、そして熱酸発生剤はシクロヘキシル p-トルエンスルホネート、メンチル p-トルエンスルホネート及びシクロヘキシル 2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートからなる群より選ばれる請求項 14 に記載の被覆基板。

【請求項28】 (a) 被覆基板を準備する；ここで被覆基板は基板、基板上の熱硬化下塗り、及び熱硬化下塗りの上の放射線感受性レジスト上塗りからなり、そして熱硬化下塗りはヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤を含有する熱硬化組成物からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、そしてここで熱酸発生剤は次の一般構造

【化 1 4】



を有し、構造中 R_7 は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そして R_8 ないし R_{12} は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖の C_1 ないし C_4 アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる；

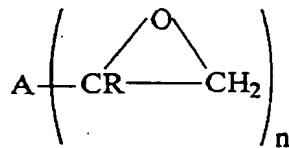
- (b) 放射線感受性上塗りを化学線に画像形成露光する；そして
- (c) 放射線感受性上塗りを現像剤で現像してレジスト画像を形作る段階からなるレリーフ構造物の製造方法。

【請求項 29】 ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれるモノマー単位からなる請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】 ヒドロキシル含有ポリマーは更にアクリル酸又はメタクリル酸単位の環状脂肪族エステルのモノマー単位を含む請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】 多官能エポキシドは次の一般構造

【化 15】



を有する請求項 28 に記載の方法。構造中 A は少なくとも 2 の原子価を有する多官能基であり、 n は少なくとも 2 の整数でありそして R は水素又はヒドロカルビル基である。

【請求項 32】 ヒドロキシル含有ポリマーは約 20 ないし 40 モル%の 2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位及び 60 ないし 80 モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位からなる請求項 28 に記載の方法。

【請求項33】 ヒドロキシル含有ポリマーは約10ないし30モル%の2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、約30ないし40モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、及び約30ないし50モル%のステレンモノマー単位からなる請求項28に記載の方法。

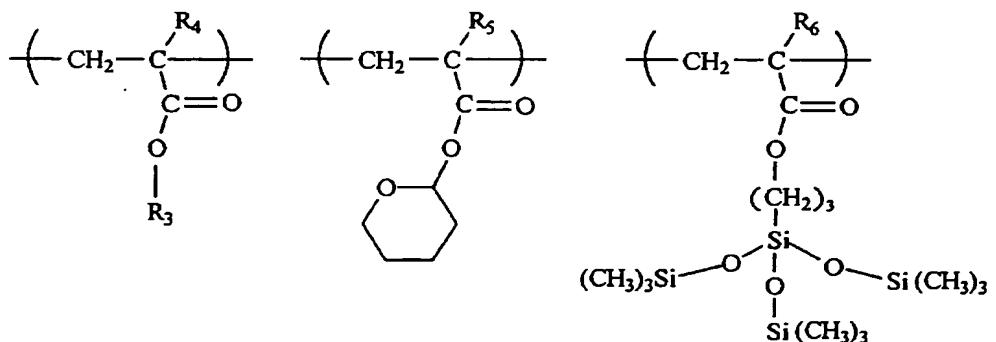
【請求項34】 ヒドロキシル含有ポリマーは約39ないし60モル%のステレンモノマー単位及び約40ないし61モル%のアリルアルコールモノマー単位からなる請求項28に記載の方法。

【請求項35】 ヒドロキシル含有ポリマーは約10ないし30モル%のp-ヒドロキシフェニルアクリラミド又はメタクリラミドモノマー単位及び70ないし90モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位からなる請求項28に記載の方法。

【請求項36】 多官能エポキシド架橋剤は1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペントジエンジエポキシド、及びビスフェノールAジグリシジルエーテルからなる群より選ばれ、そして熱酸発生剤はシクロヘキシルp-トルエンスルホネート、メンチルp-トルエンスルホネート及びシクロヘキシル2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートからなる群より選ばれる請求項29に記載の方法。

【請求項37】 放射線感受性レジスト上塗りは次のモノマー単位

【化16】



からなるポリマーを含む請求項28に記載の方法。ここでR₃はメチル又はヒドロキシエチルであり、R₄は水素、メチル又はCH₂CO₂CH₃でありそしてR₅

及びR₆は水素又はメチルであり、この場合それぞれの選択は独立してなされる。

【請求項38】 更に熱硬化下塗り組成物を除いてその画像を形作る段階を含む請求項37に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/06315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC(7) :C08F 8/00; G03F 7/11, 7/30 US CL :525/118; 430/271.1, 325, 326 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 525/118; 430/271.1, 325, 326		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Examiner's private ARC digest		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Extra Sheet.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3,884,992 A (SHIMIZU et al) 20 May 1975, abstract, col. 1, lines 45 to col. 4, lines 59, examples and claims.	1, 2, 4
X	US 5,300,380 A (ROTH et al) 05 April, 1994, abstract, col. 2, lines 29-50, claims.	1, 2, 4
X	US 5,397,685 A (DANIELS et al) 14 March 1995, abstract, examples 1-9, claim 2.	1, 2, 4
X	US 4,866,133 A (ANDREWS et al) 12 September 1989, abstract and examples.	1, 2, 4
A, E	US 6,054,248 A (FOSTER et al) 25 April 2000, abstract and claims.	14-41
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date which may throw doubt on priority (claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "L" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 30 MAY 2000		Date of mailing of the international search report 20 JUN 2000
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer CYNTHIA HAMILTON  Telephone No. (703) 308-0661

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US00/06315
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,851,730 A (THACKERAY et al) 22 December 1998, summary of the invention, col. 4, line 32 to col.7, line 15	14-41
X	US 5,597,868 A (KUNZ) 28 January 1997, abstract, col. 2, lines 27-59, col. 3, lines 47-64, col. 4, lines 46-57, col. 5, lines 1-20, 33-45, col. 7, lines 1-40, col. 8, lines 25-59, col. 10, lines 16-28, col. 11, lines 39-65, col. 13, lines 3-20.	14, 18, 30, 33, 41
X	US 3,245,954 A (BERGMAN ET AL) 12 April 1966, col. 1, lines 17-40, col. 2, lines 9-36, col. 3, lines 28-54, col. 4, lines 6-18, col. 6, lines 64-71, col. 10, lines 5-20, Example XII.	1, 2, 4
X	US 4,593,052 A (IRVING) 03 June 1986, Abstract, Col 2, lines 15-23, col. 3, lines 24-30, col. 4, lines 39-63, col. 9, lines 24-36, col. 13, lines 18-44, col. 14, lines 30-37, Example 8.	1, 2, 4
X	US 5,218,018 A (TOMINAGA et al) 08 June 1993, abstract, col. 3, lines 16-37, Examples 1-3 and Table 1.	1, 2, 4

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US00/06315

B. FIELDS SEARCHED

Electronic data bases consulted (Name of data base and where practicable terms used):

STN Database file CA, REGISTRY, USPATFULL

search terms: isobornyl methacrylate, hydroxypheenyl methacrylamide, chem?(5a)ampli?, epoxy?, epoxid?, diglycidyl?, silyl alcohol, photo?, anti reflect?, reflection prevent? antireflect?, tetrahydropyranyl methacrylate, 52858-59-0/cm, 100-42-5/cm, 107-18-6/cm, 7534-94-3/cm, 19243-95-9/cm, thermal, styrene

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 03 F 7/40	5 2 1	G 03 F 7/40	5 2 1
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	5 0 2 R
			5 7 3

(72) 発明者 シドニー・ジョージ・スレイター
 アメリカ合衆国ロードアイランド州02864.
 カムバーランド, ティークウッドドライブ
 20

(72) 発明者 トマス・スタインハウスラー
 アメリカ合衆国ロードアイランド州02864.
 カムバーランド, ティークウッドドライブ
 20

(72) 発明者 アンドルー・ジェイ・ブレイクニー
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州02771.
 シーコンク, ブルックサイドコート30

(72) 発明者 ジョン・ジョウゼフ・ビアフォー
 アメリカ合衆国ロードアイランド州02907.
 プロヴィデンス, レキシントンアベニュー
 207

F ターム(参考) 2H025 AB16 AC04 AD03 BE00 BG00
 DA29 FA03 FA12 FA18 FA41
 2H096 AA25 BA11 BA20 CA05 CA06
 EA03 FA01 GA08 HA23 KA03
 KA19
 4J036 AE02 AE07 AJ00 AJ01 DB02
 DD05 FB03 FB16 GA22 JA09
 5F046 NA01 NA15

Hydroxy-epoxide thermally cured undercoat for 193 NM lithography

Patent number: JP2002539282T
Publication date: 2002-11-19
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international: C08F8/00; C09D133/06; C09D163/00; G03F7/075; G03F7/09; C08L63/00; G03F7/004; C08F8/00; C09D133/06; C09D163/00; G03F7/075; G03F7/09; C08L63/00; G03F7/004; (IPC1-7): C08G59/62; C08G59/68; G03F7/039; G03F7/075; G03F7/11; G03F7/40; H01L21/027
- european: C08F8/00; C09D133/06B4; C09D163/00; G03F7/075M2; G03F7/09A
Application number: JP20000604080T 20000310
Priority number(s): US19990268429 19990312; WO2000US06315 20000310

Also published as:

 WO0053645 (A1)
 EP1169357 (A1)
 US6492092 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2002539282T

Abstract of corresponding document: **US6492092**

The present invention is directed to a thermally curable polymer composition comprising a hydroxyl-containing polymer and a polyfunctional epoxide as a crosslinking agent. The thermally curable polymer composition may be dissolved in a solvent and used as an undercoat layer in deep UV lithography. In addition, the present invention also relates to a photolithographic coated substrate comprising: a substrate, the thermally cured undercoat composition on the substrate, and a radiation-sensitive resist topcoat on the thermally cured undercoat composition. Furthermore, the present invention further relates to a process for using the photolithographic coated substrate for the production of relief structures.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

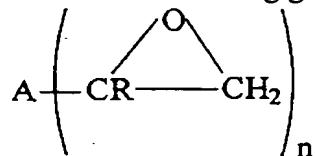
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

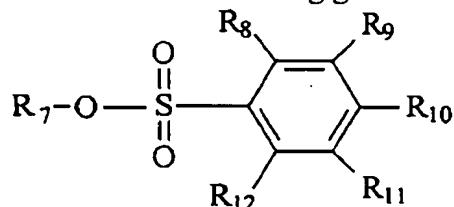
[Claim 1] The thermosetting polymer constituent which consists of a heat acid generator by the hydroxyl content polymer, the polyfunctional epoxide cross linking agent, and the case. Said hydroxyl content polymer consists of at least one monomeric unit chosen from a cyclohexanol, hydroxystyrene, hydroxyalkyl acrylate or methacrylate, hydroxy cycloalkyl acrylate or methacrylate, hydroxy aryl acrylamide or methacrylamide, and the group that consists of allyl alcohol here, however said heat acid generator is subject [to a phenol nature monomer existing, when / of said hydroxyl content polymer / it does not exist in % of the amount of about ten mols at least].

[Claim 2] Polyfunctional epoxide is the following general structure. [Formula 1]



The constituent according to claim 1 which ****. For the inside A of structure, it is the polyfunctional radical which has the valence of at least 2, and n is the integer of at least 2, and R is hydrogen or a hydrocarbyl radical.

[Claim 3] Said heat acid generator is the following general structure. [Formula 2]

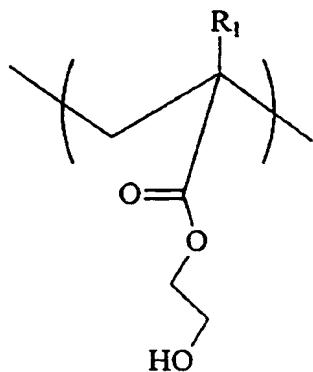


The constituent according to claim 1 which ****. It is the alkyl, the cycloalkyl, or the aromatic series radical which is not permuted or permuted, said substituent is a halogen, alkoxy ** aromatic series, nitroglycerine, or an amino group, and R8 thru/ or R12 are chosen independently from C1 thru/ or C4 alkyl of hydrogen, a straight chain, or a branching chain, alkoxy ** amino, alkylamino, aryl, the alkenyl, a halogen, an acyloxy, cycloalkyl or annular cycloalkyl, aromatic series, or heterocycle by the inside R7 of structure.

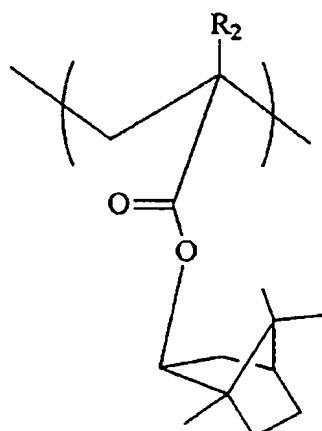
[Claim 4] Said polymer which said hydroxyl content polymer which consists of one monomeric unit of allyl alcohol carries out owner Perilla frutescens (L.) Britton var. crispa (Thunb.) Decne. of the polymer weight average molecular weight of about 2000 thru/ or 10,000, and consists of a monomeric unit of a cyclohexanol, hydroxyalkyl acrylate or methacrylate, hydroxy cycloalkyl acrylate or methacrylate and hydroxy aryl acrylamide, or methacrylamide is a constituent according to claim 1 which has the number average molecular weight of about 9,000 thru/ or 38,000.

[Claim 5] Furthermore, a constituent including the monomeric unit of the annular aliphatic series ester of an acrylic acid or methacrylic acid according to claim 1.

[Claim 6] Said hydroxyl content polymer is the following monomeric unit. [Formula 3]



(A)

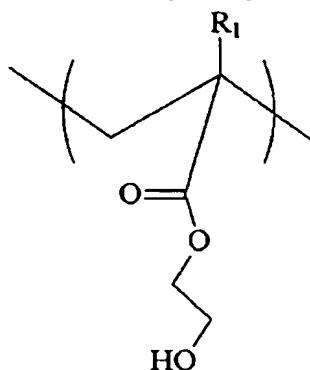


(B)

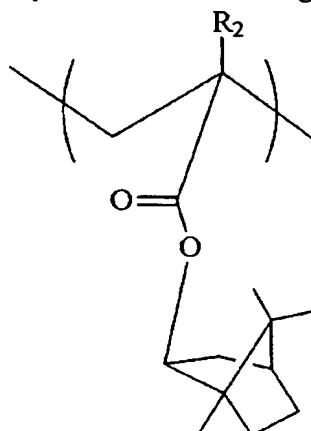
since -- the becoming constituent according to claim 1. R1 and R2 are hydrogen or methyl independently here.

[Claim 7] It is the constituent according to claim 6 whose mol %s of a monomeric unit (B) mol %s of a monomeric unit (A) are about 20 thru/or 40-mol %, and are about 60 thru/or 80-mol %.

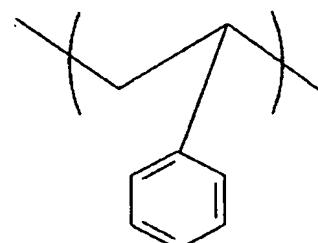
[Claim 8] Said hydroxyl content polymer is the following monomeric unit. [Formula 4]



(A)



(B)

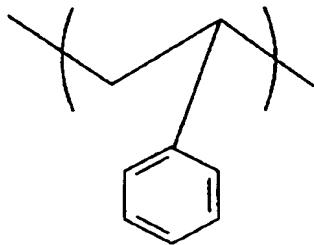


(C)

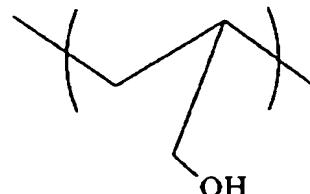
since -- the becoming constituent according to claim 1. R1 and R2 are hydrogen or methyl independently here.

[Claim 9] It is the constituent according to claim 8 whose mol %s of a monomeric unit (C) mol %s of a monomeric unit (A) are about 10 thru/or 30-mol %, and mol %s of a monomeric unit (B) are about 30 thru/or 40-mol %, and are about 30 thru/or 50-mol %.

[Claim 10] Said hydroxyl content polymer is the following monomeric unit. [Formula 5]



(C)

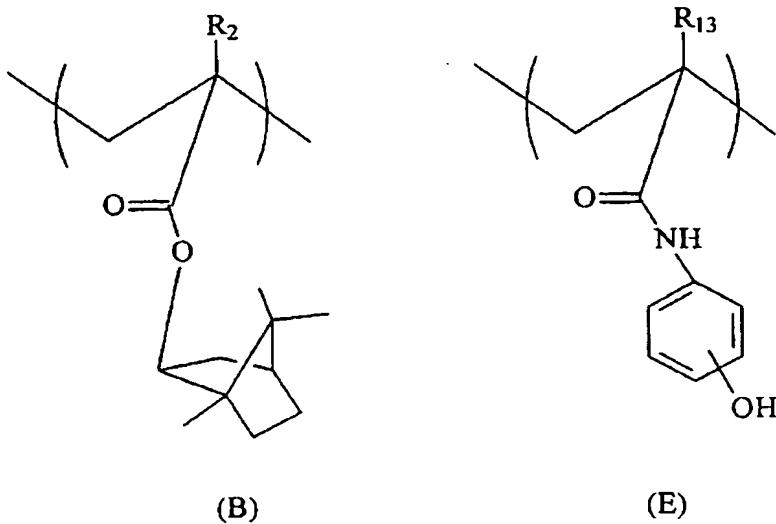


(D)

since -- the becoming constituent according to claim 1.

[Claim 11] It is the constituent according to claim 10 whose mol %s of a monomeric unit (D) mol % of a monomeric unit (C) is about 39 - 60-mol %, and are about 40 thru/or 61-mol %.

[Claim 12] Said hydroxyl content polymer is the following monomeric unit. [Formula 6]



since -- the becoming constituent according to claim 1. R2 and R13 are hydrogen or methyl independently here.

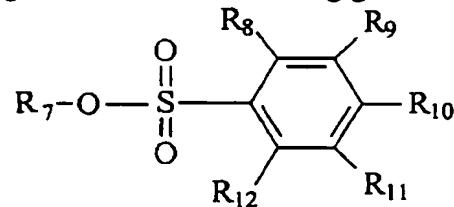
[Claim 13] It is the constituent according to claim 12 whose mol % of a monomeric unit (E) mol % of a monomeric unit (B) is about 70 - 90-mol %, and is about 10 - 30-mol %.

[Claim 14] (a) the heat-curing under coat on a substrate and the (b) substrate, and (c) -- the optical lithography susceptibility covering substrate which consists of radiosensitivity resist finishing placed on said heat-curing under coat. Said heat-curing under coat consists of a heat-curing constituent which consists of a heat acid generator by the hydroxyl content polymer, the polyfunctional epoxide cross linking agent, and the case here, however said heat acid generator is subject [to a phenol nature monomer existing, when / of said hydroxyl content polymer / it does not exist in % of the amount of about ten mols at least].

[Claim 15] A hydroxyl content polymer is a covering substrate according to claim 14 which consists of a monomeric unit chosen from a cyclohexanol, hydroxystyrene, hydroxyalkyl acrylate or methacrylate, hydroxy cycloalkyl acrylate or methacrylate, hydroxy aryl acrylamide or methacrylamide, and the group that consists of allyl alcohol.

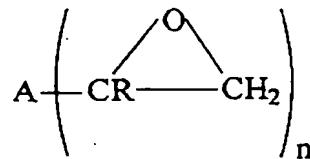
[Claim 16] Said hydroxyl content polymer is a covering substrate according to claim 15 which includes the monomeric unit of the annular aliphatic series ester of an acrylic acid or a methacrylic acid unit further.

[Claim 17] Said heat acid generator is the following general structure. [Formula 7]



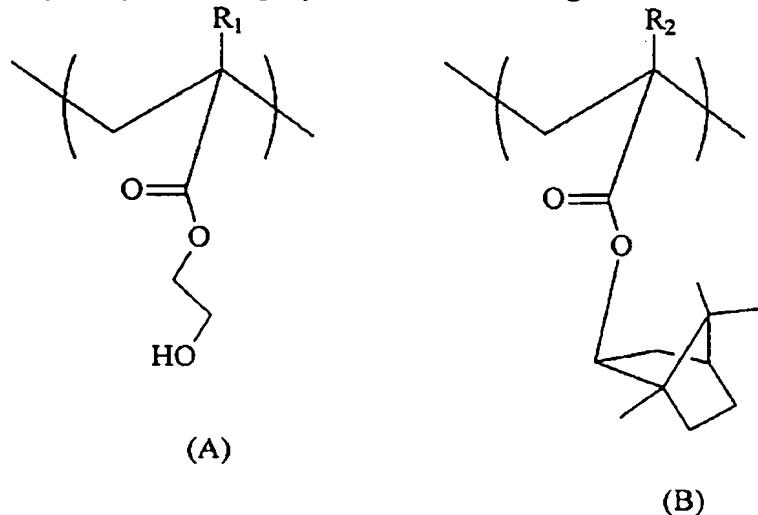
The covering substrate according to claim 14 which ****. It is the alkyl, the cycloalkyl, or the aromatic series radical which is not permuted or permuted, said substituent is a halogen, alkoxy ** aromatic series, nitroglycerine, or an amino group, and R8 thru/or R12 are chosen independently from C1 thru/or C4 alkyl of hydrogen, a straight chain, or a branching chain, alkoxy ** amino, alkylamino, aryl, the alkenyl, a halogen, an acyloxy, cycloalkyl or annular cycloalkyl, aromatic series, or heterocycle by the inside R7 of structure.

[Claim 18] Polyfunctional epoxide is the following general structure. [Formula 8]



The covering substrate according to claim 14 which ****. For the inside A of structure, it is the polyfunctional radical which has the valence of at least 2, and n is the integer of at least 2, and R is hydrogen or a hydrocarbyl radical.

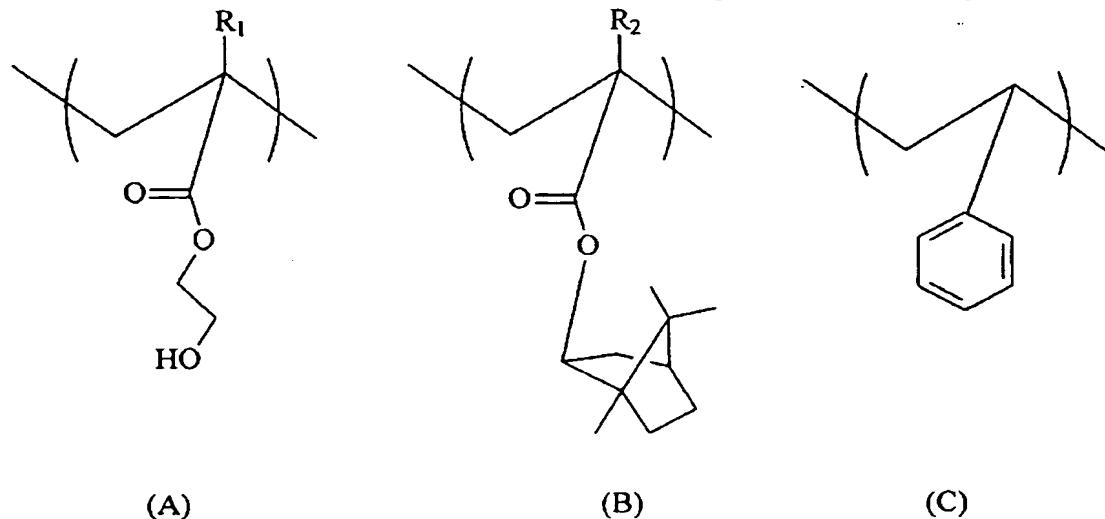
[Claim 19] Said hydroxyl content polymer is the following monomeric unit. [Formula 9]



since -- the becoming covering substrate according to claim 14. R1 and R2 are hydrogen or methyl independently here.

[Claim 20] It is the covering substrate according to claim 19 whose mol %s of a monomeric unit (B) mol %s of a monomeric unit (A) are about 20 thru/or 40-mol %, and are about 60 thru/or 80-mol %.

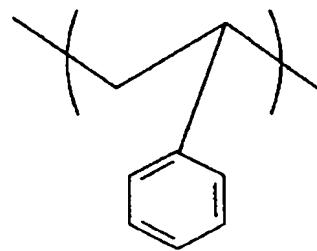
[Claim 21] Said hydroxyl content polymer is the following monomeric unit. [Formula 10]



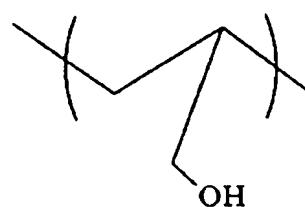
since -- the becoming covering substrate according to claim 14. R1 and R2 are hydrogen or methyl independently here.

[Claim 22] It is the covering substrate according to claim 21 whose mol %s of a monomeric unit (C) mol %s of a monomeric unit (A) are about 10 thru/or 30-mol %, and mol %s of a monomeric unit (B) are about 30 thru/or 40-mol %, and are about 30 thru/or 50-mol %.

[Claim 23] Said hydroxyl content polymer is the following monomeric unit. [Formula 11]



(C)

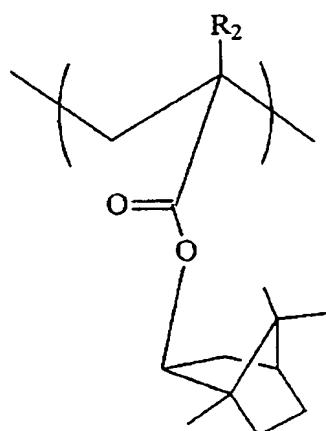


(D)

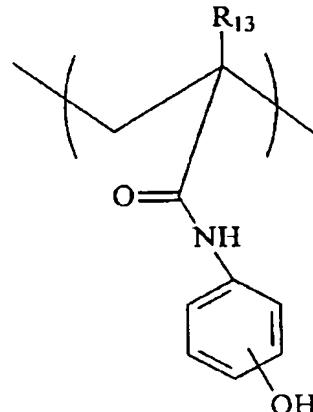
since -- the becoming covering substrate according to claim 14.

[Claim 24] It is the covering substrate according to claim 23 whose mol %s of a monomeric unit (D) mol % of a monomeric unit (C) is about 39 - 60-mol %, and are about 40 thru/or 61-mol %.

[Claim 25] Said hydroxyl content polymer is the following monomeric unit. [Formula 12]



(B)



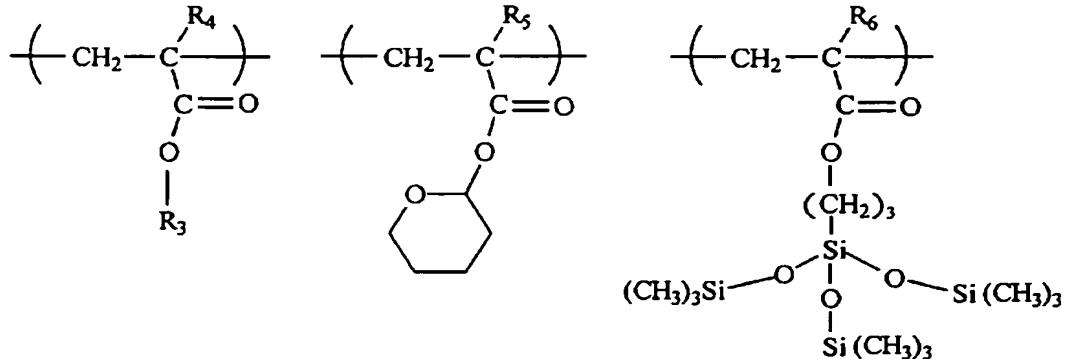
(E)

since -- the becoming covering substrate according to claim 14. R2 and R13 are hydrogen or methyl independently here.

[Claim 26] It is the covering substrate according to claim 25 whose mol % of a monomeric unit (E) mol % of a monomeric unit (B) is about 10 - 30-mol %, and is about 70 - 90-mol %.

[Claim 27] Said radiosensitivity resist finishing is a covering substrate according to claim 14 which is a chemistry magnification mold resist containing silicon.

[Claim 28] Said radiosensitivity resist finishing is the following monomeric unit. [Formula 13]



since -- the covering substrate containing the becoming polymer according to claim 27. R3 is methyl or hydroxyethyl here, and R4 is hydrogen, methyl, or CH₂CO₂CH₃, and R5 and R6 are hydrogen or methyl, and each selection is made independently in this case.

[Claim 29] It is the covering substrate according to claim 15 chosen from the group which said heat acid

generator becomes from cyclohexyl p-toluene sulfonate, methyl p-toluene sulfonate and cyclohexyl 2 and 4, and 6-triisopropyl benzene sulfonate by choosing said polyfunctional epoxide cross linking agent from 1, 4-cyclohexane dimethanol diglycidyl ether, dicyclopentadiene diepoxide, and the group that consists of bisphenol A diglycidyl ether.

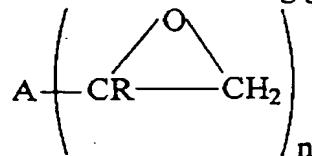
[Claim 30] (a) ; which prepares a covering substrate --; on condition of said covering substrate consisting of radiosensitivity resist finishing on the heat-curing under coat on a substrate and a substrate, and said heat-curing under coat here, and said heat-curing under coat consisting of a heat-curing constituent which consists of a heat acid generator by the hydroxyl content polymer, the polyfunctional epoxide cross linking agent, and the case, however a phenol nature monomer existing, as for said heat acid generator, when [of said hydroxyl content polymer] it does not exist in % of the amount of about ten mols at least

(b) ; which carries out image formation exposure of the radiosensitivity resist finishing at chemical rays -- and -- (c) The manufacture approach of the relief structure which consists of a phase which develops radiosensitivity resist finishing with a developer and forms a resist image.

[Claim 31] Said hydroxyl content polymer is the approach according to claim 30 of consisting of a monomeric unit chosen from a cyclohexanol, hydroxystyrene, hydroxyalkyl acrylate or methacrylate, hydroxy cycloalkyl acrylate or methacrylate, hydroxy aryl acrylamide or methacrylamide, and the group that consists of allyl alcohol.

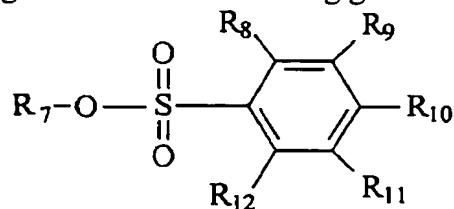
[Claim 32] Said hydroxyl content polymer is the approach according to claim 31 of including the monomeric unit of the annular aliphatic series ester of an acrylic acid or a methacrylic-acid unit further.

[Claim 33] Polyfunctional epoxide is the following general structure. [Formula 14]



The method according to claim 30 of ****(ing). For the inside A of structure, it is the polyfunctional radical which has the valence of at least 2, and n is the integer of at least 2, and R is hydrogen or a hydrocarbyl radical.

[Claim 34] Said heat acid generator is the following general structure. [Formula 15]



The method according to claim 30 of ****(ing). It is the alkyl, the cycloalkyl, or the aromatic series radical which is not permuted or permuted, said substituent is a halogen, alkoxy ** aromatic series, nitroglycerine, or an amino group, and R8 thru/ or R12 are chosen independently from C1 thru/ or C4 alkyl of hydrogen, a straight chain, or a branching chain, alkoxy ** amino, alkylamino, aryl, the alkenyl, a halogen, an acyloxy, cycloalkyl or annular cycloalkyl, aromatic series, or heterocycle by the inside R7 of structure.

[Claim 35] Said hydroxyl content polymer is the approach according to claim 30 of consisting of about 20 thru/ or 40-mol 2-hydroxyethyl acrylate [% of] or methacrylate monomeric unit and 60 thru/ or 80-mol % of isobornyl acrylate or, and a methacrylate monomeric unit.

[Claim 36] Said hydroxyl content polymer is the approach according to claim 30 of consisting of about 10 thru/ or 30-mol % of 2-hydroxyethyl acrylate or a methacrylate monomeric unit, about 30 or 40-mol % of isobornyl acrylate or a methacrylate monomeric unit and, about 30 thru/ or a 50-mol % styrene monomer unit.

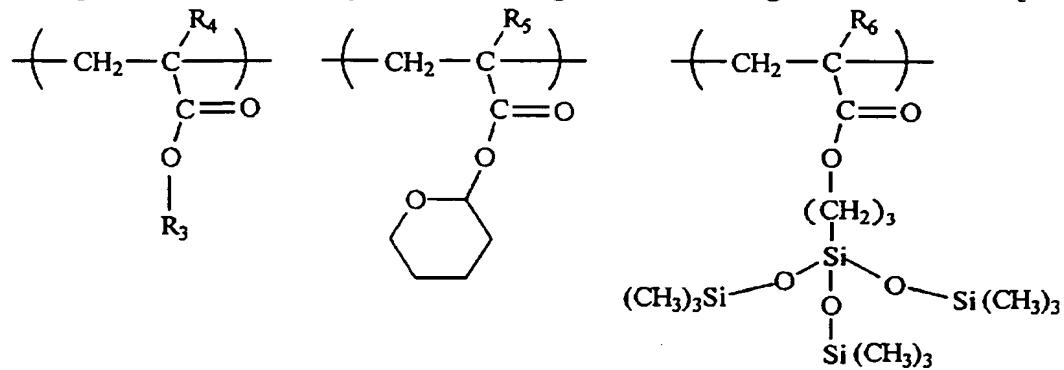
[Claim 37] Said hydroxyl content polymer is the approach according to claim 30 of consisting of about 39 thru/ or % of a 60-mol styrene monomer unit and about 40 thru/ or a 61-mol % allyl alcohol monomeric unit.

[Claim 38] Said hydroxyl content polymer is the approach according to claim 30 of consisting of p-hydroxyphenyl acrylamide or methacrylamide monomeric unit and 70 thru/ or 90-mol % of isobornyl acrylate or, and a methacrylate monomeric unit (about 10 thru/ or 30-mol %).

[Claim 39] It is the approach according to claim 31 chosen from the group which said heat acid generator

becomes from cyclohexyl p-toluene sulfonate, menthyl p-toluene sulfonate and cyclohexyl 2 and 4, and 6-triisopropyl benzene sulfonate by choosing said polyfunctional epoxide cross linking agent from 1, 4-cyclohexane dimethanol diglycidyl ether, dicyclopentadiene diepoxide, and the group that consists of bisphenol A diglycidyl ether.

[Claim 40] Said radiosensitivity resist finishing is the following monomeric unit. [Formula 16]



since -- the approach containing the becoming polymer according to claim 30. R3 is methyl or hydroxyethyl here, and R4 is hydrogen, methyl, or CH₂CO₂CH₃, and R5 and R6 are hydrogen or methyl, and each selection is made independently in this case.

[Claim 41] Furthermore, an approach including the phase which forms the image except for a heat-curing under coat constituent according to claim 40.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

the deep ultra-violet (deep UV) lithography with which this invention is used in semi-conductor manufacture -- and when specified more, it is related with the under coat for a chemistry magnification mold bilayer resist system.

[0002]**[Background of the Invention]**

It depends for integrated-circuit manufacture on use of the procedure of the optical lithography for deciding an active ingredient child and link structure to a microelectronic device. It has been used for application of g-Rhine (436nm) and I-Rhine (365nm) of light of a great portion of micro lithography until it continues till recently. However, in order to attain resolving of a smaller dimension, the wavelength of the light used for the micro lithography in semi-conductor manufacture was shortened by deep ultra-violet range (256nm and 193nm). The resists which use the problem relevant to use of deep ultra-violet wavelength on higher wavelength were absorptivity and an insensible thing too much. Therefore, in order to use deep ultra-violet light wave length, the new resist ingredient which has the low sensibility which improved [which improved and optics-absorbed] was required.

[0003]

In order to meet the above-mentioned criteria, the chemistry magnification mold resist ingredient was developed by the acid through use of an unstable polymer recently. It turned out in that resolution is increased that they are greatly promising. However, a chemistry magnification mold resist system has many faults. One problem is the stationary wave effectiveness, monochrome deep ultra-violet light is reflected on the front face of a reflexivity substrate between exposure, and this is produced. Formation of the stationary wave in a resist reduces resolution, and causes fluctuation of line breadth. For example, the stationary wave in a positive resist produces skirt length in the interface of a resist/substrate, and has the inclination to reduce the resolution of a resist. [0004]

Out of it, the profile and resolution of a chemistry magnification mold resist may change with substrate POIZONINGU (poisoning). Especially this operation takes place, when a substrate has a nitride layer. It is believed that N-H coupling in a nitride coat deactivates an acid in the interface of a nitride/resist. the case of a positive resist -- this result -- an insoluble part -- being generated -- and a resist -- Society for Cutting Up Men -- or skirt length is produced in the interface of a resist/substrate.

[0005]

In order to print the description smaller than 0.18 micrometers from a RISOGURAFU aspect ratio moreover, it is required for a chemistry magnification mold resist layer to be thin, for example, for it to be about 0.5 micrometers. This needs to have the plasma-etching resistance which was excellent so that a resist could next imprint the description of a resist image to a lower layer substrate. However, in order to reduce absorption of a chemistry magnification mold resist, it which is contained in an aromatic series radical, for example, a novolak, must be removed, and this reduces etching resistance next.

[0006]

An above-mentioned problem is mitigable using the lower layer or under coat coat set to the front substrate which gives a chemistry magnification mold coat. An under coat absorbs a great portion of deep ultra-violet light, and mitigates the stationary wave effectiveness. Furthermore, an under coat prevents deactivation of an acid catalyst in the interface of a resist/substrate. Moreover, an under coat can include the aromatic series radical which brings about etching resistance.

[0007] .

An under coat is applied to a substrate in the typical bilayer resist method. Subsequently, a chemistry magnification mold resist is applied on an under coat, negatives are exposed and developed in deep ultra-violet light, and an image is formed to chemistry magnification mold resist finishing. Subsequently, an under coat is etched in the part from which the bilayer resist system was put on the oxygen plasma-etching environment, and the chemistry magnification mold resist was removed by development. Can be typically equal to oxygen plasma etching of the chemistry magnification mold resist of a bilayer system, including [therefore] silicon **. After a bottom layer is etched, a resist system is applicable to subsequent processing like non-oxygen plasma-etching chemistry in which the substrate which is downward is removed.

[0008]

Another problem is raised, although an under coat decreases a stationary wave and substrate POIZONINGU is mitigated. In the first place, depending on an under coat, it is fusibility at the solvent component of a chemistry magnification mold resist. It will have resolving of the upper resist layer, and effect harmful to susceptibility, if mixing takes place between finishing and an under coat.

[0009]

Furthermore, if a big difference is in a refractive index between a chemistry magnification mold resist and an under coat, light will become the cause of it being reflected by the under coat and giving the stationary wave effectiveness to a resist. Therefore, in order that a refractive index may make effect of reflective min between bilayers, it must balance. [0010]

Another problem about an under coat is absorptivity often too much by mixing of an aromatic series radical. In order to expose a certain deep ultra-violet aligner for semi-conductor manufacture to a resist, it uses the light of the wavelength same [for / both / adjusting a location for an exposure mask to the layer under a resist]. The reflected light required for adjustment of a location can be weakened too much as an under coat is absorptivity too much, and it becomes less practical. However, if an under coat is not fully absorptivity, a stationary wave may arise. A combination person has to ponder these opposite themes.

[0011]

Furthermore, depending on an under coat, very inadequate plasma-etching resistance is shown to a plasma chemistry operation. Commercially, etching resistance of an under coat must be equal to the etch rate of novolak resin, in order to be usable.

[0012]

Moreover, in a certain under coat, in order to make a bridging form before being able to apply radiosensitivity resist finishing coat, ultraviolet exposure is needed. The trouble relevant to an ultraviolet radiation bridge formation under coat is needing the long exposure time, in order for them to make sufficient bridging form. The long exposure time serves as serious constraint to throughput, and is added to the costs of integrated-circuit manufacture. The bridging of the part with an under coat may be carried out to excess from other parts of an under coat, without [therefore] ultraviolet radiation equipment giving exposure uniform again. Furthermore, the ultraviolet radiation bridge formation aligner is very expensive, and is not contained in most resist coaters from costs and constraint regarding the place.

[0013]

The bridging of a certain kind of under coat is carried out by heating. However, the trouble about these under coats is needing high curing temperature and the long setting time, by the time their can apply finishing coat. In order to be commercially useful, an under coat must be able to be hardened by temperature lower than 250 degrees C and time amount shorter than 180 seconds. After hardening, an under coat must possess a high glass transition temperature so that it may be equal to subsequent high temperature processing.

[0014]

Therefore, it is the purpose of this invention to offer a thermosetting polymer constituent useful as an under coat in deep ultra-violet optical lithography. Another purpose of this invention is offering the under coat hardened by temperature lower than about 250 degrees C and time amount shorter than about 3 minutes. To the solvent system of a finishing resist, still more nearly another purpose of this invention is insoluble, makes a reflection effect min, and is offering the under coat which has the etch rate which is equal to novolak resin.

It is others of this invention and still more nearly another purpose, the advantage, and the description will become clear by the following description.

[0015]

[Abstract]

This invention relates to the thermosetting polymer constituent which consists of a heat acid generator by the hydroxyl content polymer, the polyfunctional epoxide cross linking agent, and the case. This thermosetting polymer constituent can be dissolved in a solvent, and can be used as an under coat in deep ultra-violet lithography.

[0016]

Furthermore, this invention relates to the optical lithography susceptibility covering substrate which consists of radiosensitivity resist finishing on the heat-curing under coat constituent on a substrate and a substrate, and said heat-curing under coat constituent again. Furthermore, this invention relates to the approach of using an optical lithography susceptibility covering substrate for manufacture of the relief structure.

[0017]

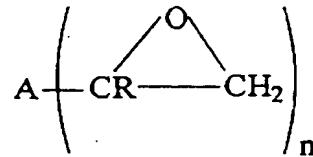
[Explanation of a desirable embodiment]

This invention relates to the thermosetting polymer constituent used in order to make the under coat in deep ultra-violet lithography. A thermosetting polymer constituent consists of a heat acid generator by the hydroxyl content polymer, the polyfunctional epoxide cross linking agent, and the case. the mole ratio to the hydroxyl of the polymer of polyfunctional epoxide -- about 1:3 thru/or 3:1 -- it is about 1:2 thru/or 2:1 preferably. If a constituent is heated, epoxide will construct a bridge in a polymer chain and, as a result, will produce a heat-curing polymer base material.

[0018]

The polyfunctional epoxy cross linking agent used for this invention is the following general formula.

[Formula 17]



For the inside A of a formula, ****(ing), it is the polyfunctional radical of the valence of at least 2, and n is the integer of at least 2, and R is a hydrocarbyl radical. A is aliphatic series or aromatic series. The epoxy bridge agent of an aliphatic series mold PORIHIDOROKISHI, the poly thio, and the glycidyl ether of the poly carboxy aliphatic compound, Especially the poly glycidyl ether of polyalcohol is included. For example, butanediol diglycidyl ether, Hexanediol diglycidyl ether, PARASHIKURO hexyl dimethanol diglycidyl ether, The diglycidyl ether of the end diol containing neopentyl glycol diglycidyl ether, It is tetraglycidyl ether of the tetrol containing the triglycidyl ether and pentaerythritol tetraglycidyl ether of the triol containing trimethylolpropane triglycidyl ether and glycerol triglycidyl ether etc. Olefin compound by which epoxidation was carried out, for example, epoxidized soybean oil, epoxidation linseed oil, epoxidation cycloolefin and annular diene, and annular aliphatic series epoxide, for example, vinylcyclohexene dioxide, a bis(3, 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl) horse mackerel peat, etc. can also be mentioned.

[0019]

As an epoxy cross linking agent of a desirable aromatic series mold, per [2 / about] molecule thru/or four hydroxy ** thios, carboxy or the glycidyl ether of the aromatic compound which has the mixture of such a radical, a thioether, and ester can be mentioned, for example, they are the diglycidyl ether of bisphenol A, the diglycidyl ether of Bisphenol F, the diglycidyl ether of resorcinol, the poly glycidyl ether of a phenol novolak, the poly glycidyl ether of a cresol novolak, diglycidyl ether of a phthalic acid, etc. The above-mentioned aromatic series poly glycidyl ether and the poly glycidyl ether of the polyalkylene oxide of ester are also suitable.

[0020]

an epoxy cross linking agent -- desirable -- about 90 thru/or 6000 -- more -- desirable -- about 180 thru/or about 800 -- and [especially] it has the epoxide equivalent weight of about 180 thru/or 300.

1, 4-cyclohexane dimethanol diglycidyl ether, dicyclopentadiene diepoxide, and the diepoxide cross linking agent of the group which consists of bisphenol A diglycidyl ether are desirable.

[0021]

A thermosetting polymer constituent also contains a hydroxyl content polymer. The polymer which consists of a monomeric unit of the suitable hydroxyl content polymer of arbitration, for example, a cyclohexanol, hydroxystyrene, hydroxyalkyl acrylate or methacrylate, hydroxy cycloalkyl acrylate or methacrylate, hydroxy aryl acrylamide or methacrylamide, allyl alcohol, etc. can be used. This invention includes the

copolymer of the polymer specified in the top, a trimer, etc. Furthermore, the polymer containing a novolak can also be used.

[0022]

the polymer which consists of a monomeric unit of a cyclohexanol, hydroxystyrene, hydroxyalkyl acrylate or methacrylate, hydroxy cycloalkyl acrylate or methacrylate and hydroxy aryl acrylamide, or methacrylamide preferably -- about 9000 thru/or 38,000 -- more -- desirable -- 14,000 thru/or 30,000 -- and it has the number average molecular weight of about 18,000 thru/or 22,000 further much more preferably.

[0023]

Moreover, a thermosetting polymer constituent may include further the monomeric unit of the annular aliphatic series ester of an acrylic acid or a methacrylic acid. The example of the monomeric unit of the annular aliphatic series ester of a suitable acrylic acid or a methacrylic acid is cyclohexyl acrylate or methacrylate, 4-tert-butyl cyclohexyl acrylate or methacrylate and isobornyl acrylate, or methacrylate. The monomeric unit of the annular aliphatic series ester of a desirable acrylic acid or a methacrylic acid is isobornyl acrylate or methacrylate. Moreover, styrene has also been preferably included [the aromatic series monomeric unit and] further by the hydroxyl content polymer.

[0024]

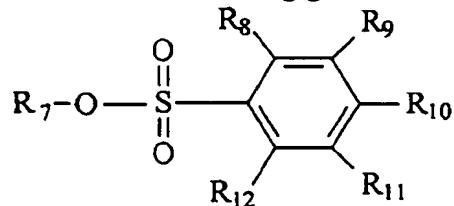
The example of suitable hydroxyalkyl acrylate or methacrylate is hydroxymethyl acrylate or methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate or methacrylate, 3-hydroxypropyl acrylate or methacrylate, 4-hydroxy butyl acrylate or methacrylate, 5-hydroxy pentyl acrylate or methacrylate and 6-hydroxy hexyl acrylate, or methacrylate. Preferably, although hydroxyalkyl acrylate or methacrylate contains first-class hydroxyl, the mixture of a secondary-alcohol radical or the first class, and a secondary-alcohol radical can also be used. The suitable example of secondary alcohol is 2-hydroxy-2-methylethyl acrylate or methacrylate, 3-hydroxy-3-methylpropyl acrylate, 4-hydroxy-4-methylbutyl acrylate or methacrylate, 5-hydroxy-5-methyl pentyl acrylate, or methacrylate. The example of desirable hydroxyalkyl acrylate or methacrylate is 2-hydroxyethyl acrylate or methacrylate.

[0025]

A thermosetting polymer constituent may contain a heat acid generator by the case. Generally, the heat acid generator is required when an acid monomeric unit, for example, a phenol nature monomeric unit, does not exist in a hydroxyl content polymer. When a hydroxyl content polymer does not include sufficient acid monomeric unit, a thermosetting polymer constituent is not hardened by temperature lower than about 250 degrees C and time amount shorter than about 3 minutes. Generally, when [of a hydroxyl content polymer] it exists in % of the amount of about ten mols at least, a heat acid generator does not have [a phenol nature monomeric unit] the need. However, probably, a heat acid generator will be required when there are few amounts of a phenol nature monomer than about ten-mol %.

[0026]

Preferably, a heat acid generator is the following general formula. [Formula 18]



It ****, and it is the alkyl, the cycloalkyl, or the aromatic series radical which is not permuted or permuted, said substituent is a halogen, alkoxy ** aromatic series, nitroglycerine, or an amino group, and R8 thru/or R12 are chosen independently from C1 thru/or C4 alkyl of hydrogen, a straight chain, or a branching chain, alkoxy ** amino, alkylamino, aryl, the alkenyl, a halogen, an acyloxy, cycloalkyl or annular cycloalkyl, aromatic series, or heterocycle by the inside R7 of a formula. More desirable heat acid generators are cyclohexyl p-toluene sulfonate, menthyl p-toluene sulfonate and cyclohexyl 2 and 4, and 6-triisopropyl benzene sulfonate. the amount of the heat acid generator in a thermosetting constituent -- about 1 thru/or 20 % of the weight -- desirable -- about 2 thru/or 15 % of the weight -- and they are about 4 thru/or 10 % of the weight more preferably.

[0027]

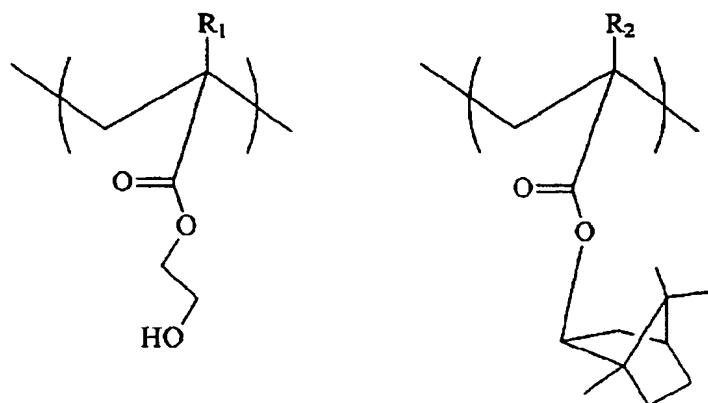
A considerable bridging must not start until the thermosetting polymer constituent of this invention reaches the temperature of about 50 degrees C. The bridging of considerable extent may cause gel formation at a

room temperature by low temperature from 50 degrees C, and this shortens the storage life. Gel formation produces as a result covering which is not uniform, and fluctuation of line breadth with the whole substrate, when using a thermosetting polymer constituent as an under coat in micro lithography.

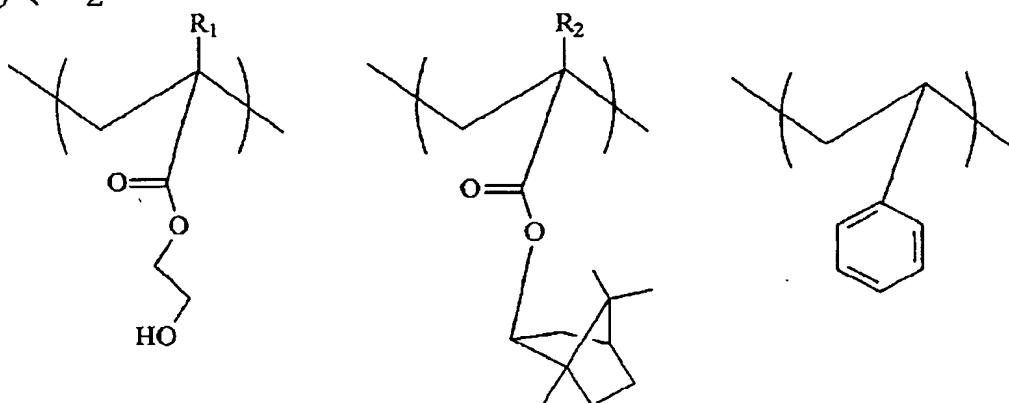
[0028]

The more desirable polymer of this invention is the following monomeric unit. [Formula 19]

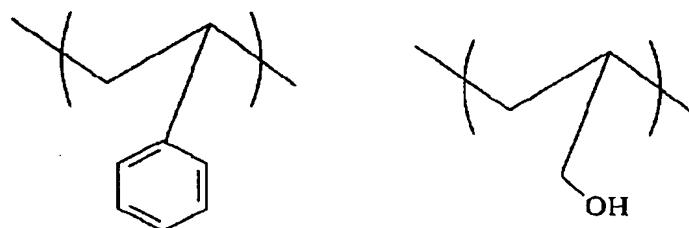
・ポリマー1



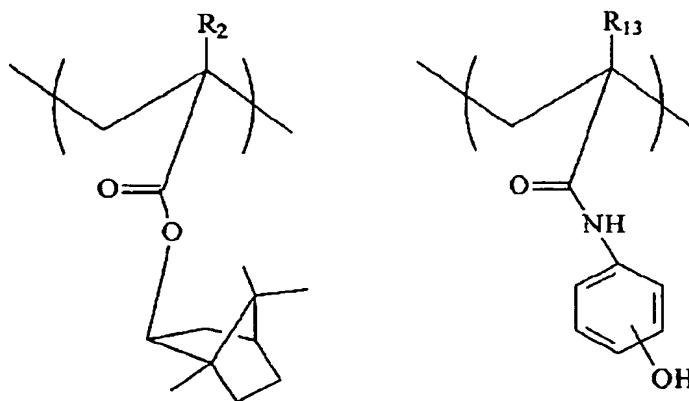
ポリマー2



ポリマー3



ポリマー4



It consists of a polymer which **** and R1, R2, and R13 are chosen independently from hydrogen or methyl among each upper formula here.
[0029]

A polymer 1 consists of about 60 thru/or 80-mol % of isobornyl acrylate or a methacrylate monomeric unit and about 20 thru/or 40-mol % of 2-hydroxyethyl acrylate, or a methacrylate monomeric unit.

A polymer 2 consists of about 30 thru/or 40-mol % of isobornyl acrylate or a methacrylate monomeric unit, about 10 or 30-mol % of 2-hydroxyethyl acrylate or a methacrylate monomeric unit and, about 30 thru/or a 50-mol % styrene monomer unit.

[0030]

A polymer 3 consists of about 39 thru/or % of a 60-mol styrene monomer unit and about 40 thru/or a 61-mol % allyl alcohol monomeric unit. It can come to hand commercially from Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, and NY.

A polymer 4 consists of p-hydroxyphenyl acrylamide or a methacrylamide monomeric unit (about 70 thru/or 90-mol % of isobornyl acrylate or a methacrylate monomeric unit and about 10 thru/or 30-mol %).

[0031]

The polymerization of an above-mentioned polymer can be achieved, suitable polymerization method, for example, radical polymerization, of arbitration. the number average molecular weight of polymers 1, 2, and 4 -- about 9,000 thru/or 38,000 -- desirable -- about 14,000 thru/or 20,000 -- and it is about 18,000 thru/or 22,000 more preferably. the weight average molecular weight of a polymer 3 -- about 2000 thru/or 20,000 -- desirable -- about 2,000 thru/or 10,000 -- and it is about 2000 thru/or 5000 more preferably.

[0032]

This invention relates also to the optical lithography covering substrate which consists of radiosensitivity resist finishing on the heat-curing under coat constituent on a substrate and a substrate, and a heat-curing under coat constituent. A heat-curing under coat constituent consists of a thermosetting polymer constituent which consisted of a heat acid generator, and was heated by the hydroxyl content polymer, the polyfunctional epoxide cross linking agent, and the case, and formed the bridge formation base material by them. All of an above-mentioned polymer can be used as a hydroxyl content polymer. Preferably, a hydroxyl content polymer is chosen from polymers 1, 2, and 3 or 4.

[0033]

About the approach this invention uses an optical lithography covering substrate further for manufacture of the relief structure, this approach prepares an optical lithography covering substrate, carries out image formation exposure of the radiosensitivity resist finishing at chemical rays, and consists of a phase which forms a resist image by developing radiosensitivity resist finishing with a developer and making a part for opening form in radiosensitivity resist finishing. Furthermore, it can remove in a part for opening of radiosensitivity resist finishing which developed the heat-curing under coat constituent, the suitable approach, for example, oxygen plasma etching, of arbitration, and an image can be formed to a heat-curing under coat constituent.

[0034]

One advantage of a thermosetting polymer constituent is that it hardens by temperature lower than about 250 degrees C and time amount shorter than about 180 seconds. This is especially taken as the useful thing as an under coat of a resist system important for temperature and practical use possibility with commercial constraint of time amount.

[0035]

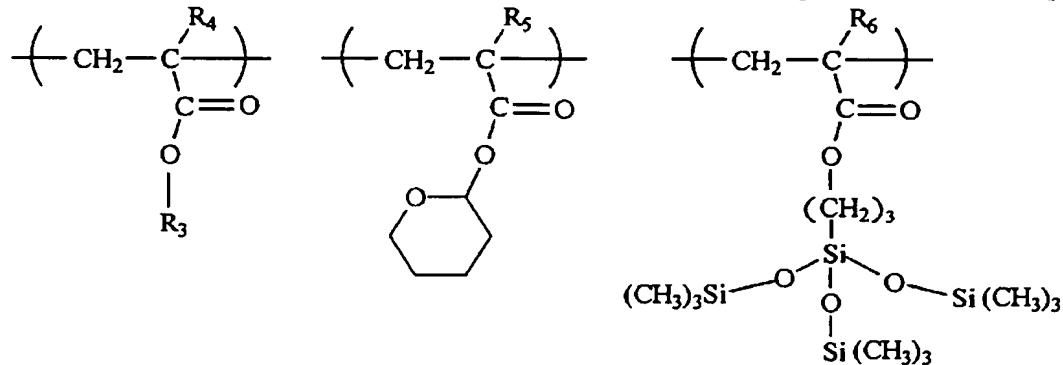
Both an under coat and a radiosensitivity constituent are applied to a substrate by the known method of application at homogeneity. A constituent can be solubilized to an organic solvent and a coating can be applied by spin-coating, immersion coating, knife spreading, laminating coating, brushing, spray coating, and reverse roll spreading. the range of the thickness of covering -- general -- a radiosensitivity resist -- about 0.1 thru/or 10 micrometers or more -- and about 0.1 thru/or a 1.5um list are more preferably attained to about an under coat at about 0.3 thru/or 3.0um(s). Generally a solvent is removed by hardening or desiccation after spreading.

[0036]

The suitable solvent for both an under coat and a finishing radiosensitivity constituent A ketone, The ether and ester, for example, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone, cyclopentanone, a cyclohexanone, 2-methoxy-1-propylene acetate, 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 2-ethoxyethyl acetate, 1-methoxy-2-propyl acetate, 1, 2-dimethoxyethane ethyl acetate, A cellosolve acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, methyl lactate, Ethyl lactate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1,4-dioxane, Ethylene glycol mono-isopropyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene-glycol wood ether, etc. are included.

[0037].

Radiosensitivity resist finishing of this invention is good at the suitable radiosensitivity resist of arbitration. Typically, it is the chemistry magnification mold resist of susceptibility, for example, U.S. Pat. No. 5,492,793 and No. 5,747,622 are referred to at the radiation in deep ultra-violet range. Preferably, in the case of a bilayer resist system, a radiosensitivity resist contains silicon in order to protect it from oxygen plasma etching. Desirable radiosensitivity resist finishing is the following monomeric unit. [Formula 20]



since -- it consists of a becoming polymer, and R_3 is methyl or hydroxyethyl here, and R_4 is hydrogen, methyl, or $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$, and R_5 and R_6 are hydrogen or methyl, and each selection is made independently in this case.

[0038]

A radiosensitivity resist may contain a photo-oxide generating nature (PAG) compound. A PAG compound is good with the suitable class, for example, the sulfonium, or the iodonium salt of arbitration, nitrobenzyl ester, imide sulfonate ester, etc. PAG is made to exist in about 1 thru/or 10% of amount based on the weight of a polymer typically.

[0039]

At manufacture of the relief structure, image formation exposure of the radiosensitivity resist is carried out at chemical rays. Vocabulary "image formation" exposure includes exposure by the X-ray or ultraviolet rays which lets the exposure which lets the photo mask containing the pattern decided beforehand pass, exposure by the computer control laser beam which moves in the front face of a covering substrate, and the mask by the computer control electron beam which exposes and corresponds pass. image formation exposure -- the exposure field of a resist -- an acid -- generating -- this -- an acid -- an unstable radical is divided and a water-soluble polymer is produced. Usually, a chemistry magnification mold resist is applied to an exposure postheat treatment after image formation exposure, and this completes substantially the reaction of a photo-oxide generating agent and an acid unstable radical.

[0040]

After image formation exposure and heat treatment of the arbitration of an ingredient, it usually dissolves in a developer water solution, and the exposure part of the upper radiosensitivity resist is removed. It depends for selection of a specific developer on the property of the class of photoresist especially polymer resin, or the photolysis product to generate. A developer can consist of water solutions of the base which can add organic solvents or those mixture. Especially a desirable developer is an aquosity alkaline solution. these -- for example, the silicate of alkali metal, phosphate, a hydroxide, and the water solution of a carbonate -- however -- especially -- tetra-alkylammonium hydroxide -- and the water solution of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) is included especially preferably. If you wish, comparatively little wetting agent and/or organic solvent can also be added in these solutions.

[0041]

The radiosensitivity resist used for an above-mentioned bilayer method contains the silicon typically mixed in the after [development] resist, including silicon. After an image is formed into a radiosensitivity resist, a substrate is put on the plasma-etching environment which consists of oxygen in order to remove lower layer covering. If the silicon mixed in the radiosensitivity resist is applied to the oxygen plasma, it can form a silicon dioxide, and can protect it from etching, and, thereby, can form the relief structure to an under coat.

[0042]

Behind an oxygen plasma phase, generally the substrate which supports bilayer relief structure is covered over another down stream processing at least, and the substrate of the part which is not covered by bilayer

covering receives change. Typically, this can be etching of the self-possessed or the substrate of other matter in impregnation of a dopant, and a substrate. Generally removal of resist covering from a substrate is usually performed by the fluorine / oxygen plasma etching following this.

[0043]

Although this invention refers to an example and explains it much more in detail below, this example is not for limitation and aims at illustration.

[0044]

The synthetic approach of example 1 polymer 1 2 and 2'-azobis (24.0g isobornyl methacrylate, 6.0g p-hydroxyphenyl methacrylamide, a 30ml tetrahydrofuran (THF), and 0.45g (2-methyl butyronitrile) was added to the magnetic rabble, the funnel for addition, the capacitor, and 100ml 3 neck round bottom flask equipped with the nitrogen installation-exhaust port. Mixture was heated at 65 degrees C, and it agitated for 18 hours. The solution was settled by addition of a 11. hexane, and precipitate was filtered. The solid-state was dried under the stream aspirator vacuum for 1 hour, and then it dissolved in 80ml THF, and was made to reprecipitate in a 11. hexane. Precipitate was filtered and the solid-state was dried by 4mb for 24 hours. The yield of a polymer was 77-80%. Molecular weight and molecular weight distribution were measured using the liquid chromatograph of Waters Corp. Number average molecular weight was 21,933, and polydispersed degree (Mw/Mn) was 3.30. It was 60% of weight loss at the place which measured pyrolysis measurement (TGA) using the thermogravimetric analysis equipment of PerkinElmer, and 250-380 degrees C. The structure of a polymer and a presentation were analyzed using the Bruker 250 MHz NMR-spectral-analysis meter. Mol % of 82.7% and p-hydroxyphenyl methacrylamide of mol % of isobornyl methacrylate was 17.3%.

[0045]

Example 2 combination example 1 [Polymers / 1 and 1.04g] which manufactured 11% of thermosetting polymer constituent on 9.96g, and 4-cyclohexane dimethanol diglycidyl ether were dissolved and blended with 89g propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA) by weight. Mixture was shaken overnight and the under coat solution was filtered twice through the 0.1-micron filter.

[0046]

Example 3 combination example The Polymers [1 and 1.42g] dicyclopentadiene diepoxide which manufactured 11% of thermosetting polymer constituent on 9.96g by weight was doubled in 89g PGMEA, and it dissolved and blended. Mixture was shaken overnight and the under coat solution was filtered twice through the 0.1-micron filter.

[0047]

Example 4-13 combination example The lower table 1 shows combination to Scientific Polymer Products, the epoxide cross linking agent of the polymer 3 (styrene 60 mol % and allyl alcohol 40 mol %) which came to hand from Inc., and a heat acid generator (cyclohexyl p-toluene sulfonate). The combination approach is the same as examples 2 and 3.

[0048]

[Table 1]

表 1

実施例	ポリマー3 (グラム)	橋かけ剤 (グラム)	熱酸生成剤 (グラム)	PGMEA (グラム)
4	2.17	0.84(DCPDE)	0.192	16.8
5	2.52	0.49(DCPDE)	0.192	16.8
6	2.22	0.86(DCPDE)	0.128	16.8
7	1.88	1.13(CDDG)	0.192	16.8
8	2.31	0.70(CDDG)	0.192	16.8
9	1.92	1.15(CDDG)	0.128	16.8
10	2.39	0.92(DCPDE)	0.288	16.40
11	2.34	0.90(DCPDE)	0.360	16.40
12	2.07	1.25(CDDG)	0.288	16.40
13	2.02	1.22(CDDG)	0.360	16.40

DCPDE—ジシクロペンタジエニルジエポキシド

CDDG—シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル

[0049]

Manufacture of an example 14 bilayer resist Spin coat *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of the silicon wafer was carried out with the under coat solution of an example 2, it calcinated for 3 minutes at 250 degrees C, and the coat with a thickness of 0.50 microns was obtained. Spin coat *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. of the radiosensitivity resist finishing was carried out on the under coat, it calcinated for 1 minute at 100 degrees C, and the coat with a thickness of 0.25 microns was obtained. Radiosensitivity resist finishing was a chemistry magnification mold resist system which consists of the trimer and triphenylsulfonium-triflate PAG, triphenyl Imidol base compound, and PGMEA solvent of tetrahydropiranyl methacrylate / methyl methacrylate / metacryloxy propyl tris (trimethoxy) silane. Subsequently, the wafer which carried out the coat was exposed using the 0.6 NA ISI 193nm micro stepper. The wafer was calcinated after exposure for 1 minute at 100 degrees C, and negatives were developed for 30 seconds in 0.262N TMAH water solution. Rotation desiccation of the wafer was carried out, and scanning electron microscope analysis (SEM) analyzed. It was shown that the image from SEM was able to resolve the minute configuration whose bilayer resist is 0.14 microns. This bilayer was able to resolve the minute configuration of 0.14 micrometers. Furthermore, the glass transition temperature of an under coat is higher than 250 degrees C, and this shows that it can be equal to subsequent high temperature processing. Moreover, the oxygen plasma-etching rate of an under coat was less than 15% of an etch rate of a novolak. The same result was obtained although the procedure was repeated using the under coat of an example 3.

[0050]

The above is the illustration of this invention and should not interpret it as the thing which limits it. This invention is limited to the range list of the next application for patent with an equal object with the claim included by it.

[Translation done.]